

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075420

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

---

(51)Int.Cl. H01M 8/04  
H01M 8/02  
H01M 8/10  
// H01B 1/06

---

(21)Application number : 2000- (71)Applicant : SONY CORP  
264826

(22)Date of filing : 01.09.2000 (72)Inventor : HIKUMA KOICHIRO

---

## (54) ELECTROCHEMICAL DEVICE AND DRIVING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical device and its driving method with improved proton conductivity.

SOLUTION: By supplying moisture to a fullerene derivative with proton dissociation groups such as -OH group or -OSO<sub>3</sub>H or a proton conductive body 1 with carbon cluster derivative as a main component and by making above proton conductive body operate in humid state a higher output is obtained because of the improvement of the proton conductivity as compared with a non-humid state.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]An electrochemical device comprising:

The 1st pole that supplies hydrogen containing gas.

The 2nd pole that supplies oxygen containing gas.

A moisture supply means which sends moisture to said proton conductor including a cluster derivative which introduces a basis of proton dissociation nature into a carbon atom of a cluster in which it consists of a proton conductor pinched among these two poles and this proton conductor uses carbon as the main ingredients.

[Claim 2]The electrochemical device according to claim 1 which has mixing parts which mix moisture to said hydrogen containing gas at least among said hydrogen containing gas and said oxygen containing gas.

[Claim 3]The electrochemical device according to claim 2 whose steam partial pressures in said gas humidified by said mixing parts are 1 or more kPa and 200 kPa or less.

[Claim 4]The electrochemical device according to claim 3 in which said steam partial pressures are 10 or more kPa and 100 kPa or less.

[Claim 5]The electrochemical device according to claim 1 considered as composition which supplies moisture water content matter gas to said very 1st side via a humidifying section.

[Claim 6]The electrochemical device according to claim 1 considered as composition which supplies moisture content oxygen gas to said very 2nd side via a humidifying section.

[Claim 7]The electrochemical device according to claim 1 considered as composition which supplies moisture to said proton conductor via said humidifying section.

[Claim 8]The electrochemical device according to claim 1 with which water produced on said 2nd pole is used as said moisture.

[Claim 9]An electrochemical device given in any 1 paragraph of claims 5-7

considered as composition which supplies water produced on said 2nd pole to said humidifying section.

[Claim 10]The electrochemical device according to claim 1 which a polymer material contains in said proton conductor.

[Claim 11]Said polymer material PolyethylenepolypropylenepolycarbonateThe electrochemical device according to claim 10 which consists of any one sort chosen from polyfluoroethylenepolyvinylidene fluoridepolyvinyl chloridepolyethylene oxideand polyphenylene oxideor two sorts or more.

[Claim 12]The electrochemical device according to claim 10 which said polymer material contains 20 or less % of the weight in said proton conductor.

[Claim 13]The electrochemical device according to claim 10 which is that said polymer material indicates proton dissociation nature to be according to a moisture state.

[Claim 14]The electrochemical device according to claim 13 in which said polymer material is perfluoro sulfonic acid system resin.

[Claim 15]The electrochemical device according to claim 14 which said polymer material is perfluoro sulfonic acid system resinand this contains one to 50% of the weight in said proton conductor.

[Claim 16]The electrochemical device according to claim 1 whose basis of said proton dissociation nature is -XH (arbitrary atoms in which X has a divalent joint hand or an atom groupand H are hydrogen atoms.).

[Claim 17]The electrochemical device according to claim 1 whose basis of said proton dissociation nature is a basis chosen from -OPO[ SO<sub>3</sub>H and -] (OH) -OH-OSO<sub>3</sub>H-COOHor<sub>2</sub>.

[Claim 18]The electrochemical device according to claim 1 with which said cluster derivative consists of the spherical carbon cluster molecule C<sub>m</sub> (m= 366070767880 and 8284 grades).

[Claim 19]The electrochemical device according to claim 1 with which the length of a major axis of said cluster derivative is 100 nm or lessand said two or more bases are introduced into this cluster.

[Claim 20]The electrochemical device according to claim 1 with which said cluster derivative consists of basket-like structure or structure which has an open end in part at least.

[Claim 21]The electrochemical device according to claim 1 with which said cluster derivative uses a carbon cluster as the main ingredients.

[Claim 22]The electrochemical device according to claim 1 with which said cluster derivative contains a tube shape carbonaceous derivative which introduces a basis of proton dissociation nature into tube shape carbonaceous as the main ingredients.

[Claim 23]The electrochemical device according to claim 22 in which said tube shape carbonaceous is a single wall carbon nanotube.

[Claim 24]The electrochemical device according to claim 22 in which said tube shape carbonaceous is a multiwall carbon nanotube.

[Claim 25]The electrochemical device according to claim 22 in which said tube shape carbonaceous is a carbon nano fiber.

[Claim 26]The electrochemical device according to claim 22 with which said proton conductor consists of a mixture of said tube shape carbonaceous derivative and a fullerene derivative which introduces a basis of proton dissociation nature into a carbon atom of fullerene.

[Claim 27]The electrochemical device according to claim 1 either [ at least / whose ] said 1st pole or the 2nd pole is a gas electrode.

[Claim 28]The electrochemical device according to claim 27 constituted as a fuel cell.

[Claim 29]A drive method of an electrochemical device characterized by comprising the following which supplies moisture to said proton conductor when driving an electrochemical device.

The 1st pole that supplies hydrogen containing gas.

The 2nd pole that supplies oxygen containing gas.

A cluster derivative in which it consists of a proton conductor pinched among these two polesand this proton conductor introduces a basis of proton

dissociation nature into a carbon atom of a cluster which uses carbon as the main ingredients.

[Claim 30]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 which mixes moisture to said hydrogen containing gas at least among said hydrogen containing gas and said oxygen containing gas.

[Claim 31]A drive method of the electrochemical device according to claim 30 which sets a steam partial pressure in said humidified gas to 1 or more kPa and 200 kPa or less.

[Claim 32]A drive method of the electrochemical device according to claim 31 which sets said steam partial pressure to 10 or more kPa and 100 kPa or less.

[Claim 33]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 which supplies moisture water content matter content gas to said very 1st side via a humidifying section.

[Claim 34]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 which supplies moisture content oxygen containing gas to said very 2nd side via a humidifying section.

[Claim 35]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 which supplies moisture to said proton conductor via said humidifying section and which was considered as composition.

[Claim 36]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 using water produced on said 2nd pole as said moisture.

[Claim 37]A drive method of an electrochemical device given in any 1 paragraph of claims 33-35 which supplies water produced on said 2nd pole to said humidifying section.

[Claim 38]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 which a polymer material contains in said proton conductor.

[Claim 39]Said polymer material PolyethylenepolypropylenepolycarbonateA drive method of the electrochemical device according to claim 38 which consists of any one sort chosen from polyfluoroethylenepolyvinylidene fluoridepolyvinyl

chloridepolyethylene oxideand polyphenylene oxideor two sorts or more.

[Claim 40]A drive method of the electrochemical device according to claim 38 which said polymer material contains 20 or less % of the weight in said proton conductor.

[Claim 41]A drive method of the electrochemical device according to claim 38 which is that said polymer material indicates proton dissociation nature to be according to a moisture state.

[Claim 42]A drive method of the electrochemical device according to claim 41 in which said polymer material is perfluoro sulfonic acid system resin.

[Claim 43]A drive method of the electrochemical device according to claim 42 which said polymer material is perfluoro sulfonic acid system resinand this contains one to 50% of the weight in said proton conductor.

[Claim 44]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 whose basis of said proton dissociation nature is -XH (arbitrary atoms in which X has a divalent joint hand or an atom groupand H are hydrogen atoms.).

[Claim 45]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 whose basis of said proton dissociation nature is a basis chosen from - OPO[ SO<sub>3</sub>H and -] (OH) -OH-OSO<sub>3</sub>H-COOHor<sub>2</sub>.

[Claim 46]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 with which said cluster derivative consists of the spherical carbon cluster molecule C<sub>m</sub> (m= 366070767880 and 8284 grades).

[Claim 47]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 with which the length of a major axis of said cluster derivative is 100 nm or lessand said two or more bases are introduced into this cluster.

[Claim 48]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 with which said cluster derivative consists of basket-like structure or structure which has an open end in part at least.

[Claim 49]A drive method of the proton conductor according to claim 29 with which said cluster derivative uses a carbon cluster as the main ingredients.

[Claim 50]A drive method of the electrochemical device according to claim 29

with which said cluster derivative contains a tube shape carbonaceous derivative which introduces a basis of proton dissociation nature into tube shape carbonaceous as the main ingredients.

[Claim 51]A drive method of the electrochemical device according to claim 50 in which said tube shape carbonaceous is a single wall carbon nanotube.

[Claim 52]A drive method of the electrochemical device according to claim 50 in which said tube shape carbonaceous is a multiwall carbon nanotube.

[Claim 53]A drive method of the electrochemical device according to claim 50 in which said tube shape carbonaceous is a carbon nano fiber.

[Claim 54]A drive method of the electrochemical device according to claim 50 with which said proton conductor consists of a mixture of said tube shape carbonaceous derivative and a fullerene derivative which introduces a basis of proton dissociation nature into a carbon atom of fullerene.

[Claim 55]A drive method of the electrochemical device according to claim 29 either [ at least / whose ] said 1st pole or the 2nd pole is a gas electrode.

[Claim 56]A drive method of the electrochemical device according to claim 55 constituted as a fuel cell.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to an electrochemical device and a drive method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]The thing using a polymer material of proton (hydrogen ion) conductivity like perfluoro sulfonic acid type resin (Nafion made from DuPont (R)etc.) is known as a fuel cell of the polymers solid oxide type for a recent-yearsfor examplecardrive.

[0003]Polymolybdenum acids and an oxide with many water of hydrationsuch as  $H_3Mo_{12}PO_{40}$  and  $29H_2OSb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$  are also known as a comparatively new proton conductor.

[0004]When these polymer materials and hydrate compounds are placed by the damp or wet conditionthey show high proton conductivity near ordinary temperature.

[0005]Namelythe proton ionized from the sulfonic group when perfluoro sulfonic acid type resin was taken for the exampleThe water which was combined with the moisture incorporated in large quantities into the polymers matrix (hydrogen bond)and was protonatedThat is since an oxonium ion ( $H_3O^+$ ) can be generatedthe gestalt of this oxonium ion can be taken and a proton can move smoothly in the inside of a polymers matrixthis kind of matrix material can demonstrate the proton conduction effect that it is quite high also under ordinary temperature.

[0006]Howeveras for various kinds of proton conductors mentioned abovethe following problems were pointed out.

[0007]In matrix materialssuch as said perfluoro sulfonic acid type resinin order to maintain the conductivity of a proton highlyit is required during use to be placed by continuously sufficient damp or wet condition.

[0008]Thereforea humidifying device and various kinds of accompanying devices are requiredthe scale of a device is not enlarged in the composition of systemssuch as a fuel cellor the cost hike of a system construction is not avoided.

[0009]Operating temperature also has the problem that a temperature requirement is not wide in order to prevent freezing and boil of moisture which are included in a matrix.

[0010]

[Processes leading to Invention]In prior (Japanese Patent Application No. No. 204038 [ 11 to ]the application for patent No. 58116 [ 2000 to ]etc.) on the other hand this invention personThe material which contains the cluster derivative which introduced into the carbon cluster of fullerene or others the basis (basis



which can dissociate a proton) of proton dissociation nature as the main ingredients. Since there was the feature that the proton conductivity in the inside of the difficult drying atmosphere is shown until now, it reported that many merits were obtained as applying this to a fuel cell etc. The merit that it can be used for example by dryness bringing about a miniaturization and simplification of a fuel cell, improvement in an energy conversion efficiency etc. as a merit in this is already ending with a report.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The point that thinner thin-film-izing is possible as the 2nd feature of this kind of material as compared with polymeric materials such as the conventional Nafion is mentioned. It is also because a film can be produced using the film production technique of the variety which was not considered with polymeric materials such as the method of producing a cluster for example pressing and filtration since a carbon cluster had the structure of the shape of a from the first very small molecule or the shape of a particle.

Therefore although it becomes possible to lower the resistance as proton conducting membrane and utilization becomes possible. Although what is called resistivity peculiar to the material standardized by thickness etc. or the conductivity which is the reciprocal is the middle of being based also on measuring conditions such as temperature and also performing improvement of material it is not necessarily good compared with it such as Nafion which fully absorbed moisture the place which it is till the present. Therefore about uses of which high power is required more such as application as an engine of a car the improvement in the further conductivity was a technical problem.

[0012] Made in order that this invention might improve the above-mentioned situation the purpose is to provide electrochemical devices such as a fuel cell which raised the rate of proton conduction further and a drive method for the same.

[0013]

[Means for Solving the Problem] Namely a thing concerning an electrochemical

device this invention is characterized by that comprises the following.

The 1st pole that supplies hydrogen containing gas.

The 2nd pole that supplies oxygen containing gas.

A moisture supply means which sends moisture to said proton conductor including a cluster derivative which introduces a basis of proton dissociation nature into a carbon atom of a cluster in which it consists of a proton conductor pinched among these two poles and this proton conductor uses carbon as the main ingredients.

Here the above-mentioned "basis of proton dissociation nature" means a functional group which can dissociate a proton ( $H^+$ ) by ionization (following the same).

[0014] The 1st pole to which this invention supplies hydrogen containing gas and the 2nd pole that supplies oxygen containing gas consist of a proton conductor pinched among these two poles and this proton conductor is involved in a drive method of an electrochemical device which supplies moisture to said proton conductor when driving an electrochemical device containing a cluster derivative which introduces a basis of proton dissociation nature into a carbon atom of a cluster which uses carbon as the main ingredients.

[0015] A proton conductor with which this invention person uses said cluster derivative as the main ingredients. If moisture is supplied to said proton conductor, this proton conductor is made into a damp or wet condition as a result of adding examination wholeheartedly in order to heighten an output of an electrical device which consists of two poles which pinch this, especially a fuel cell, and a cell is operated. Since proton conductivity improved compared with a case where said proton conductor is made into a non-damp or wet condition, unexpected knowledge that a higher output was obtained was able to be acquired and an invention was able to be completed based on this.

[0016] Although the way of being used depending on which said cluster derivative employs only a merit of use under a drying atmosphere efficiently has been made until now, this does not limit the directions for this kind of material to a drying

atmosphere. That is although this material did not necessarily need humidification until now on the occasion of proton conduction it was checked as a result of this invention person's examination that there is no problem that this material receives a damage even if moisture exists etc. It is thought that high conductivity revealed this cause since proton conduction of a type through a water molecule equivalent to Nafion probably happened in coexistence in addition to proton conductivity which this kind of material has intrinsically and "which does not need water." Or this water molecule is considered to serve to raise proton conduction original with this material rather than contributes to proton conduction equivalent to a Nafion system.

[0017]

[Embodiment of the Invention] When obtaining the remarkable operation effect of such this invention it is desirable to have mixing parts which mix moisture to said hydrogen containing gas at least among said hydrogen containing gas and said oxygen containing gas. Because the improvement in the proton conductivity by mixing of said moisture Since it means moving effectively the proton which hydrogen in said hydrogen containing gas dissociated and produced in said 1st pole side to a proton conductor and also said very 2nd side it is because it is effective in said hydrogen containing gas to said 1st pole to mix moisture at least.

[0018] However although said 2nd pole side dries too much a reaction falls on the contrary and generation efficiency deteriorates easily by discharging the water produced at the reaction of a proton and oxygen ion very in said 2nd side at high speed This can be prevented when mixing moisture to said oxygen containing gas supplied to said 2nd pole and making it said 2nd pole side not dry too much.

[0019] Mixing of such moisture can be performed before the gas introduction to a device but it is desirable for the steam partial pressures in said gas humidified by these moisture mixing parts to be 1 or more kPa and 200 kPa or less (10 more or more kPa 100 kPa or less).

[0020] That is if there are 1 or more kPa of steam partial pressures in gas the distinct improvement in conductivity will be found 3 or more kPa will improve

further and it will be 10 or more kPa more preferably and also they will be 50 or more kPa more preferably. Since membranous stability may be spoiled about the maximum of humidification if a steam partial pressure rises even to 200 kPa on high voltage conditions being referred to as 200 or less kPa is 100 or less kPa which does not become high voltage conditions often and more preferably.

[0021] Moisture water content matter gas and/or moisture content oxygen gas can also be supplied to said very 1st side via a humidifying section or direct supply of the moisture can also be carried out to said proton conductor via said humidifying section.

[0022] That for which the water produced on said 2nd pole is used as said moisture (recycled) is efficient and it is good to supply this water to said humidifying section.

[0023] And if the polymer material contains in said proton conductor (it contains especially 20 or less % of the weight) thin film-ization of a proton conductor is attained and the penetration of the undesirable gas from the 1st pole to the 2nd pole can also be prevented.

[0024] That is since a polymer material (polymer) works effective in a film holding the form stably even if it is under a humid gas atmosphere it is preferred.

However it is not the limitation if it is a case where it is the material which can secure membranous stability even if it is a case where polymer etc. are not included. Since a polymeric material is used with the material of acid dissociation nature in that case in addition to membrane formation nature high acid resistance is required.

[0025] Such a polymer material may consist of any one sort chosen from polyethylenepolypropylenepolycarbonatepolyfluoroethylenepolyvinylidene fluoridepolyvinyl chloridepolyethylene oxideand polyphenylene oxideor two sorts or more.

[0026] And when that said polymer material indicates proton dissociation nature to be according to a moisture state improves proton conductivity it is desirable for example it is good that it is perfluoro sulfonic acid system resin. This perfluoro

sulfonic acid system resin is good in said proton conductor to contain one to 50% of the weight.

[0027]It is thought that such polymer has contributed to improvement in the whole conductivity in order that not only a role of a base material which constitutes a film stably but itself may work as a proton conductor. As such type polymerresin of a perfluoro sulfonic acid system represented by trade name:Nafion (Nafion) of Du Pontetc.for example can be used.

[0028]The basis of said proton dissociation nature contained in said cluster derivative can express with  $-XH$  (the arbitrary atoms in which  $X$  has a divalent joint hand or an atom groupand  $H$  are hydrogen atoms.).

[0029]As for the basis of such proton dissociation natureit is good that it is a basis chosen from  $-OPO[SO_3H$  and  $-](OH)$   $-OH-OSO_3H-COOH$  or  $2$ .

[0030]It is good for said cluster derivative to use a carbon cluster as the main ingredientsIt consists of the spherical carbon cluster molecule  $C_m$  ( $m=366070767880$  and  $8284$  grades)the length of the major axis of said cluster derivative is  $100\text{ nm}$  or lessand it is good to introduce said two or more bases into this cluster.

[0031]Such a cluster derivative may consist of basket-like structure or structure which has an open end in part at least.

[0032]Said cluster derivative may contain the tube shape carbonaceous derivative which introduces the basis of proton dissociation nature into the carbonaceous which has tube shape shape as the main ingredients. As for this tube shape carbonaceous derivativealso in drynessa proton dissociates easilyandmoreoverthis proton can demonstrate high conductivity over a large temperature region (at least about  $120^{\circ}\text{C}$  -  $40^{\circ}\text{C}$ ) including ordinary temperature. It is exactly because the tube shape carbonaceous for which it should also be called 1st base material of the reason whether the characteristic which was excellent in such a material in this way can be demonstrated can introduce many bases of proton dissociation naturefor examplebasessuch as a hydroxyl group and  $OSO_3H$ into the surface.

[0033]The tube shape carbonaceous said here specifically points out a carbon nano fiber (CNF) etc. to carbon nanotubes (CNT) such as a single wall carbon nanotube (SWCNT) and a multiwall carbon nanotube (MWCNT) and it.

[0034]Either [ at least ] said 1st pole or the 2nd pole is a gas electrode and it is good to be constituted as a fuel cell.

[0035]Hereafter an embodiment of the invention is described still in detail about a drawing.

[0036]The proton conductor used for this invention contains the cluster derivative which introduces the basis of proton dissociation nature into the carbon atom of the cluster which uses carbon as the main ingredients as the main ingredients.

"The basis of proton dissociation nature" means here the basis on which a proton can dissociate by ionization.

[0037]According to this invention person's examination in order to give good proton conductivity to carbonaceous it is necessary to form a lot of possible proton conduction path (a move site or a channel) in carbonaceous.

Therefore when introducing the basis of two or more proton dissociation nature into the outside using the smallest desirable possible carbon cluster it was able to find out that proton conductivity good as the whole bulk was demonstrated.

[0038]Said cluster is an aggregate in which hundreds of atoms are usually formed by joining together or condensing from some and chemical nature is held film strength becomes enough and it is easy to form a layer at the same time proton conduction performance improves with this condensation (set) object.

"The cluster which uses carbon as the main ingredients" is an aggregate in which hundreds of carbon atoms join together and are formed from some regardless of the kind of combination between carbon-carbon. However it does not necessarily comprise only a carbon cluster always 100% and there may also be mixture of other atoms. Carbon atoms also including such a case decide to call a carbon cluster the aggregate which has a large number.

[0039]In this invention the fullerene molecule as a parent which is the introductory target of the basis of proton dissociation nature Especially if it is a spherical

cluster molecule will not limit but usually  $C_{36}$ . The simple substances of the fullerene molecule chosen from  $C_{60}$  (refer to drawing 3 (A))  $C_{70}$  (refer to drawing 3 (B))  $C_{76}$   $C_{78}$   $C_{80}$   $C_{82}$   $C_{84}$  etc. or two or more sorts of these mixtures are used preferably.

[0040] These fullerene molecules It was discovered in the mass analysis spectrum of the cluster beam by carbonaceous laser ablation in 1985 (R. F.; Kroto H.W.; Heath J.R.; O'Brien S.C.; Curl). Smalley R.E. Nature 1985.318162. It is further 5 that the manufacturing method is actually established. It is a thing after a year and the manufacturing method by the arc discharge process of a carbon electrode was found out in 1990 and fullerene has attracted attention as a carbon system semiconductor material etc. since then.

[0041] The poly hydroxylation fullerene produced by introducing a hydroxyl group into the composition carbon atom of fullerene as a result of this invention person's examining various that proton conductivity about the derivative of this fullerene molecule Although the temperature requirement (-at least 160 °C - 40 °C) where dryness also exceeded the wide temperature requirement which faces across an ordinary temperature region i.e. the coagulating point of water and the boiling point showed high proton conductivity based on this invention it was able to find out that proton conductivity improved further under existence of moisture. And this proton conductivity was able to carry out the knowledge of becoming more remarkable when it changed to a hydroxyl group and a sulfuric acid hydrogen ester group was introduced into the composition carbon atom of fullerene.

[0042] If it furthermore explains in full detail as shown in drawing 1 poly hydroxylation fullerene is a general term for a thing with the structure which added two or more hydroxyl groups to fullerene and is called the common name "FURARE Norian (Fullerenol)." The variation of some [ intramolecular distribution / the number of hydroxyl groups or / its ] with a natural thing is also possible. FURARE Norian in 1992 by Chiang and others. . The synthetic example was reported first. Chiang L.Y.; Swirczewski J.W.; Hsu C.S.; Chowdhury S.K.;

Cameron S.; Creegan K.J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 1791). Since then the feature which is water solubility has attracted attention and especially FURARE Norian that introduced the hydroxyl group more than a constant rate has mainly been studied by the bio-related technical field.

[0043] As this invention person does the outline graphic display of such FURARE Norian at drawing 2 (A) he considers it as a floc. When it was made for an interaction to arise in the hydroxyl groups of the FURARE Norian molecule (O shows a fullerene molecule among a figure.) which approached each other, this floc is the proton conduction characteristic (if it puts in another way) that it is high especially under existence of moisture as a macroscopic aggregate. The knowledge of demonstrating dissociative [ of  $H^+$  from the phenolic hydroxyl group of a FURARE Norian molecule ] was able to be carried out for the first time.

[0044] Such an effect is demonstrated also by using the floc of the fullerene which has two or more  $-OSO_3H$  bases in addition to FURARE Norian as a proton conductor. Poly hydroxylation fullerene, i.e. sulfuric acid hydrogen esterification FURARE Norian as said OH radical shows to drawing 2 (B) which replaced the  $OSO_3H$  basis. After all by Chiang and others. It is reported in 1994 (Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960). There are some which contain only an  $OSO_3H$  basis in one intramolecular in the fullerene by which sulfuric acid hydrogen esterification was carried out for plurality and giving are also possible respectively in this basis and hydroxyl group.

[0045] When many fullerene derivatives mentioned above are made to condense, the proton conductivity which it shows as bulk in order to concern with movement directly the proton originating in a lot of hydroxyl groups and  $OSO_3H$  bases which are contained in intramolecular from the first. Supply of the moisture from the outside when moisture etc. are especially absorbed from the open air and when [ when hydrogen and the proton which make a steam molecule etc. the origin were incorporated from atmosphere or ] proton conductivity improves further. The fullerene used as the base of these derivative molecules has electrophilic character especially and this is considered to have contributed to promotion of



ionization of a hydrogen ion greatly also not only in an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis with high acidity but in a hydroxyl group etc. It is one of the reasons this shows the proton conductivity excellent in the proton conductor of this invention.

[0046] Since quite many hydroxyl groups an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis etc. can be introduced into one fullerene molecule the number density per unit volume of a conductor of the proton which participates in conduction increases dramatically. This is another reason the proton conductor of this invention reveals effectual conductivity.

[0047] Since the most comprises a carbon atom of fullerene the proton conductor used for this invention cannot deteriorate easily by weight being light either and a pollutant is not contained either. The manufacturing cost of fullerene is also falling rapidly, seeing resources-wise environmentally and economically -- which material of others [ fullerene ] -- furthermore it is thought that it is a carbon system material near an ideal.

[0048] According to this invention person's examination it is not necessary to limit the basis of proton dissociation nature to the hydroxyl group and  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis which were mentioned above.

[0049] Namely the basis of this proton dissociation nature is expressed with formula- $\text{XH}$  and  $\text{X}$  should just be the arbitrary atoms or atom group who has a divalent joint hand. This basis is expressed with formula- $\text{OH}$  or  $-\text{YO}$  and  $\text{Y}$  should just be the arbitrary atoms or atom group who has a divalent joint hand.

[0050] Specifically as a basis of said proton dissociation nature- $\text{OPO}[\text{SO}_3\text{H}$  and  $-(\text{OH})$  either  $-\text{COOH}$  or  $_2$  is preferred in addition to the aforementioned  $-\text{OH}$  and  $-\text{OSO}_3\text{H}$ .

[0051] However although the number of the bases of said proton dissociation nature introduced into a fullerene molecule in this invention may be arbitrary within the limits of the carbon number which constitutes a fullerene molecule it is good to consider it as five or more pieces desirably. In order to leave the pi electron nature of fullerene and to take out effective electronic suction nature below half of the carbon number which constitutes fullerene of the number

of the above-mentioned groups is preferred.

[0052]What is necessary is just to introduce the basis of desired proton dissociation nature into the composition carbon atom of a fullerene molecule by giving combining publicly known processing of acid treatmenthydrolysisetc. suitably as opposed to the powder of said fullerene moleculein order to compound said fullerene derivative used for this invention.

[0053]In this inventionpressing or shaping by filtration can be performed to the shapefor examplethe pelletand the thin film of a request of the powder of a fullerene derivative which were obtained in this way. Under the present circumstances the binder is unnecessaryand the Plastic solid consists of fullerene derivatives substantiallyand also when [ improve the conductivity of a proton and also ] this attains the weight saving of a proton conductorit is effective.

[0054]The proton conductor of this invention can be used conveniently for various kinds of electrochemical devices. That isin the essential structure object which consists of the 1st polethe 2nd poleand a proton conductor pinched among these two polesaid fullerene derivative is preferably applicable to the proton conductor as the main ingredients.

[0055]Speaking concretelyit being possible for either [ at least ] the 1st pole or the 2nd pole to apply this invention's preferably to the electrochemical device which is a gas electrode's.

[0056]A fuel cell is explained as the example.

[0057]The mechanism of the proton conduction of the fuel cell of this invention comes to be shown in the mimetic diagram of drawing 11the proton conduction part 1 -- the 1st -- very (for examplehydrogen pole) -- 2 and the 2nd -- the proton ( $H^+$ ) which was pinched very much (for exampleoxygen pole) among 3and dissociated meets a drawing arrow direction -- the 1st -- very -- the 2nd from 2 sides -- it moves to 3 sides very much.

[0058]Drawing 12 shows an example of the fuel cell elements of this inventionand drawing 10 shows the flow which mixes and supplies moisture to gas. This fuel cell has the terminal 8the negative electrode 2 with nine (the fuel

electrode or the hydrogen pole) and the anode (oxygen pole) 3 which counter \*\* which sticks or distributed the catalysts 2a and 3a respectively and the proton conduction part 1 is fastened among these two poles. At the time of use by the negative-electrode 2 side the hydrogen (namely  $H_2 + H_2O$ ) humidified as the fuel 14 from the feed port 12 is supplied and it is discharged from the outlet 13 (this may not provide.). A proton is generated while the fuel ( $H_2$ ) 14 passes through the channel 15. This proton moves to the anode 3 side with the proton generated in the proton conduction part 1 and reacts to the oxygen (or air) 19 which is supplied to the channel 17 from the feed port 16 there and goes to the exhaust port 18 (humidified preferably) and thereby desired electromotive force is taken out.

[0059] In drawing 13 in the humidifying device (or mixing parts) 21 water is mixed and humidified to the hydrogen gas supplied from the supply source 20 of hydrogen gas (or hydrogen containing gas) and this is introduced to the hydrogen pole (negative electrode) 2 which is the 1st pole. On the other hand the 2nd -- mixing and humidifying water in the humidifying device (or mixing parts) 23 also in 3 to the oxygen gas supplied from the supply source 22 of oxygen gas (or oxygen containing gas) very much (anode) -- this -- the 2nd -- it introduces to 3 very much. Although it is desirable to supply the water produced on the 2nd pole 3 via the drain reservoir 24 (recycling) in respect of productive efficiency as for the above-mentioned water to mix it is not restricted to this. It may not mix in gas as mentioned above but as a dashed line shows direct supply of the water may be carried out to the proton conductor 1.

[0060] Since the proton supplied from the negative-electrode 2 side moves to the anode 3 side a proton dissociating in the proton conduction part 1 the fuel cell of this composition has the feature that the conductivity of a proton is high.

[0061] Said fullerene derivative usable to this invention can be used together with a polymer material. In this case other composition of a device and a fundamental operation of a proton conduction mechanism are the same as what was mentioned above.

[0062] That is generally in this invention the proton conductor may contain said

fullerene derivative (what introduced the basis which can dissociate a proton into the carbon atom which constitutes fullerene) and the polymer material.

[0063] One sort or two sorts or more are used from the polymer which has publicly known membrane formation nature as this polymer material and those loadings are usually stopped to 20 or less % of the weight. It is because there is a possibility of reducing the conductivity of a proton when 20 % of the weight is exceeded.

[0064] Since the proton conductor of such composition also contains a fullerene derivative it can demonstrate the almost same proton conductivity with having described above.

[0065] And the membrane formation nature which originates in a polymer material unlike a fullerene derivative independent case is given and it can use compared with the powder compression-molding article of the fullerene derivative mentioned already as a flexible proton conductivity thin film (thickness is usually 300 micrometers or less) which has gas permeation prevention ability with large intensity.

[0066] If the conductivity of a proton is not checked as much as possible (based on a reaction with a fullerene derivative etc.) but it has membrane formation nature as said polymer material limitation in particular is not carried out. However it does not usually have electron conductivity but what has good stability is used. The example is as having mentioned above.

[0067] In this polyfluoro (fluorination) ethylene is preferred and this is because a bigger thin film than that strong can be easily formed with a little loadings compared with other polymer materials. Three or less % of the weight the loadings in this case are 0.5 to 1.5 % of the weight and a small quantity and end preferably and thickness of a thin film is usually thinly made with from 100 micrometers to 1 micrometer.

[0068] Since the thin film of the proton conductivity which has the more outstanding gas permeation prevention ability is obtained polyvinylidene fluoride is also preferred. The loadings in this case are good to consider it as 5 to 15% of

the weight of the range.

[0069]When less than the lower limit of each range which the loadings of polymers such as polyfluoroethylene and polyvinylidene fluoride mentioned above it may have an adverse effect on membrane formation.

[0070]What is necessary is to begin extrusion molding and just to use publicly known membrane formation means such as pressing, filtration and spreading in order to obtain the thin film of such a proton conductor of polymer content.

[0071]This proton conductor is also preferably applicable to the same electrochemical device with having mentioned already.

[0072]That is except for making the proton conductor thin film of polymer content pinch between the 1st pole and the 2nd pole other composition may be made common in the electrochemical device mentioned above.

[0073]The proton conduction effect can be demonstrated by the same mechanism as the electrochemical device which this electrochemical device also mentioned above. And since the proton conductor is using the fullerene derivative together with the polymer material with membrane formation nature it can be used in the form of the thin film whose gas permeation nature is still smaller whose intensity improved and can demonstrate good proton conductivity.

[0074]Next the carbon cluster derivative of proton conductivity usable to this invention is explained.

[0075]That is this proton conductor contains the carbon cluster derivative (what introduced the basis of proton dissociation nature into the carbon atom which constitutes a carbon cluster) which uses a carbon cluster as a parent as the main ingredients.

[0076]In this case it is because using a carbon cluster for a parent needs to introduce the basis of a lot of proton dissociation nature in order to give good proton conductivity and this becomes possible by a carbon cluster. However if it does in this way the acidity of the proton conductor of a solid state will become remarkably large but. Even if acidity is size combination between atoms does not collapse (namely since it is hard to change chemically) and the carbon cluster can

maintain membrane structure in order that it may be hard to carry out oxidation degradation unlike the outer usual carbonaceous it may excel in endurance and between composition atoms may combine each other densely.

[0077] Also in the proton conductor of such composition dryness can also demonstrate the proton conductor mentioned above and similar high proton conductivity under existence of moisture.

[0078] A carbon cluster is an aggregate in which hundreds of carbon atoms join together and are formed from some regardless of the kind of combination between carbon-carbon (however it is not necessary to comprise carbon 100%). When a drawing explains this aggregate (however the basis of proton dissociation nature such as a hydroxyl group graphic display abbreviation) it is as being shown in drawing 4 - drawing 7 and the width of selection as a raw material of a proton conductor is wide.

[0079] First what is shown in drawing 4 is various carbon clusters which have the sphere or spheroid in which many carbon atoms gather or the closed plane structure similar to these (however molecule-like fullerene is also shown collectively). The carbon cluster in which a part of those ball structures suffered a loss is variously shown in drawing 5 to it. In this case many are seen as a by-product by the manufacturing process of the fullerene the point of having an open end is characteristic in structure and according [ such a structure ] to arc discharge. If the carbon atom of most carbon clusters has joined together SP<sup>3</sup> it will become various clusters with the structure of a diamond as shown in drawing 6.

[0080] The cluster which most carbon atoms have combined SP<sup>2</sup> has the planar structure of graphite or has the whole or a part of structures of FULLERENE or a nanotube. Among these since what has the structure of graphite has many which have electron conductivity in a cluster it is not preferred as a parent of a proton conductor.

[0081] Since SP<sup>2</sup> combination of fullerene or a nanotube includes the element of SP<sup>3</sup> combination in part to it there are many without electron conductivity and it is

desirable as a parent of a proton conductor.

[0082]Drawing 7 shows various cases where clusters join together and can also apply such a structure to this invention.

[0083]In this invention it is required for the carbon atom which constitutes said carbon cluster to introduce the basis of proton dissociation nature mentioned above. As an introduction means of the basis of this proton dissociation nature the following manufacturing method is preferred.

[0084]Namely the carbon cluster which consists of carbon powder by the arc discharge of a carbon system electrode first is manufactured. Then the carbon cluster derivative which is an objective product can be easily obtained by carrying out acid treatment of this carbon cluster, processing hydrolysis etc. or performing sulfonation or phosphorylation suitably further.

[0085]Pressing of this carbon cluster derivative can be carried out without a binder to shapes such as the shape of a film and a pellet as it is. In this invention two or more have [ the carbon cluster which is a parent / the number of a thing of 100 nm or less and said bases which especially a thing of 100 Å or less is preferred and introduces into it ] the desirable length of a major axis.

[0086]Basket-like structures (fullerene etc.) or the structure which has an open end in part at least is still more preferred as said carbon cluster. The fullerene of such defect structure applies the reactivity of fullerene more nearly simultaneously and a defective part, i.e. a releasing part has still higher reactivity. Therefore by acid treatment etc. acid (proton) dissociative substituent introduction is promoted, a higher substituent introduction rate is acquired and high proton conductivity is acquired. It becomes possible to compound in large quantities compared with fullerene and can produce very cheaply.

[0087]In this invention the kind of basis introduced into the carbon cluster of a parent is common in what was mentioned already.

[0088]The tube shape carbonaceous mentioned above has dramatically long shaft orientations compared with the path of the tube and the original gestalt or structure where tube shape carbonaceous was moreover involved intricately can

be taken. For this reason a large number can be introduced into that surface so that the basis which has proton dissociation ability such as a hydroxyl group and  $\text{OSO}_3\text{H}$  may be benefited to conduction of a proton (refer to drawing 8 - drawing 10). That is according to this material the number of the stable sites of a proton can be increased until independent movement of a proton is attained without using carrier molecules such as that unique gestalt therefore a water molecule as a moving medium and it is possible to arrange that stable site continuously over the whole material moreover.

[0089] Thus it may mix with the fullerene derivative which introduces the basis of proton dissociation nature into the carbon atom of fullerene and the tube shape carbonaceous derivative which introduced the basis of proton dissociation nature may be used.

[0090] This tube shape carbonaceous derivative can be manufactured easily as follows.

[0091] That is halogenation tube shape carbonaceous or non halogen-ized tube shape carbonaceous is used as a raw material and this is processed by the method chosen from hydrolysis, hydrolysis and acid treatment, plasma treatment or/and acid treatment. In any case it is possible to manufacture efficiently the tube shape carbonaceous derivative which is an objective product.

[0092] According to the knowledge by this invention person the tube shape carbonaceous derivative manufactured in this way can be easily made into film state by making it distribute in fluid such as water for example and letting this pass in a filtration process.

[0093] This film is a good film of the proton conductivity which is rich in stability with big intensity with which the molecules of the tube shape carbonaceous derivative became entangled. Although the floc of said tube shape carbonaceous derivative is required for an electrical device as a proton conductor Since the good thin film of the proton conductivity which is rich in mere stability instead of floc for an electrical device especially fuel cells and whose intensity it is precise and is big is demanded said film is a material especially suitable for such a use.



[0094] That to which a diameter of several nanometers or less is about called typically a 1 to 2-nanometer carbon nanotube (CNT) as this tube shape carbonaceous. There are some to which a diameter is called the carbon nano fiber (CNF) in which a diameter amounts also to 1 micron in several nanometers or more and a huge thing. Two kinds: the single wall carbon nanotube (SWCNT) which consists of a tube of a monolayer and the multiwall carbon nanotube (MWCNT) with which two or more layers have lapped in concentric circles are known by especially CNT. The former molecular model figure is shown in drawing 8. All are examples of representation applicable to the tube shape carbonaceous told to this invention and it is not necessary to limit them to them by this invention.

[0095] It is required to introduce the basis of proton dissociation nature into the composition carbon atom of such tube shape carbonaceous further and to consider it as a tube shape carbonaceous derivative. Drawing 8 and drawing 9 show the tube shape carbonaceous derivative which introduces a hydroxyl group and drawing 10 shows the tube shape carbonaceous derivative which introduces an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis.

[0096] In order to manufacture this tube shape carbonaceous derivative or [ processing this with acid treatment for examplesulfuric acidnitric acidetc. by using as a raw material halogenation tube shape carbonaceous (what is produced by carrying out halogenation treatment of the tube shape carbonaceous) ] (in the case of introduction of an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis) -- or good [ to hydrolyze ] (in the case of introduction of an OH radical). After this hydrolysisacid treatment may be performed and a basis may be replaced. When using for a raw material the tube shape carbonaceous which is not halogenated as it is it is good to process this using acid treatment for examplesulfuric acidnitric acidetc. (in the case of introduction of an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis). Although it is not necessary to limit the kind of said halogen the fluoride of them is preferred from a practical viewpoint.

[0097] Although the above is a manufacturing method of the tube shape carbonaceous derivative based on a wet chemicals method the technique which

should be called dry process using plasma is also effective. This can carry out plasma treatment of the halogenation tube shape carbonaceous for example in oxygen gas and subsequently can carry out plasma treatment in hydrogen gas and this technique can also introduce the basis of proton dissociation nature into tube shape carbonaceous effectively (in the case of introduction of an OH radical).

[0098]

[Example] Hereafter based on an example this invention is explained concretely.

[0099] <composition of the poly hydroxylation fullerene of Example 1> -- this composition Literature

(Chiang L. Y.; Wang L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled S.; Cameron S. J. Org. Chem. 1994 59 3960) was referred to and was performed. The powder 2g of the C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> fullerene mixture which contains C<sub>70</sub> about 15% was invested into 30 ml of fuming sulfuric acid and it stirred for three days keeping at 60 °C in a nitrogen atmosphere. It was under decompression at 40 °C and it was made to dry after dropping the obtained reactant little by little in anhydrous diethylether cooled within the ice bath classifying the sediment by centrifugal separation and 2:1 mixed liquor of 3 times and diethylether and acetonitrile washing twice by diethylether further. This dry matter was put in 60 ml of ion exchange water and it stirred for 10 hours performing bubbling by nitrogen at 85 °C. After the resultant separated the sediment washed this sediment several times with pure water further and repeated centrifugal separation by centrifugal separation reduced pressure drying of it was carried out at 40 °C. Thus when FT-IR measurement of the obtained brown powder was performed almost in accordance with the IR spectrum of C<sub>60</sub>(OH)<sub>12</sub> shown in the above-mentioned literature this powder was checked with the poly hydroxylation fullerene which is quality of an object. The above-mentioned reaction can be expressed as follows for example about C<sub>60</sub>.

[Formula 1]

[0100] <Manufacture of a poly hydroxylation fullerene condensation pellet> next

90 mg of powder of this poly hydroxylation fullerene were taken and on the other hand the press to the direction was performed so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter. The press pressure at this time was about 5-t [t/cm]<sup>2</sup>. As a result although the powder of this poly hydroxylation fullerene does not contain any binder resin it is excellent in the moldability.

It was able to pelletize easily.

Thickness is about 300 microns and the pellet makes this the pellet of Example 1.

[0101] <composition of poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester (all the esterification) of Example 2> -- similarly this also referred to the aforementioned literature and performed it. The powder 1g of poly hydroxylation fullerene was dropped in 60 ml of fuming sulfuric acid and it stirred for three days under a nitrogen atmosphere at the room temperature. The obtained reactant is dropped little by little in anhydrous diethylether cooled within the ice bath and the sediment is classified by centrifugal separation and after 2:1 mixed liquor of 3 times and diethylether and acetonitrile washed twice by diethylether further it was made to dry under decompression at 40 °C. Thus when FT-IR measurement of the obtained powder was performed almost in accordance with the IR spectrum of that by which sulfuric acid hydrogen esterification of all the hydroxyl groups was carried out shown in said literature this powder has checked with poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester which is quality of an object.

[0102] The above-mentioned reaction can be expressed as follows for example about C<sub>60</sub>(OH)<sub>y</sub> (following the same).

[Formula 2]

[0103] <Manufacture which is a poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester condensation pellet> 70 mg of powder of this poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester was taken and on the other hand the press to the direction was performed so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter. The press pressure at this time was about 5-t [t/cm]<sup>2</sup>. As a

result although this powder did not contain any binder resin it is excellent in the moldability and was able to be pelletized easily. Thickness is about 300 microns and this pellet makes this the pellet of Example 2.

[0104] The powder 2g of the  $C_{60}/C_{70}$  fullerene mixture which contains <composition of poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester (partial esterification) of Example 3>  $C_{70}$  about 15% was invested into 30 ml of fuming sulfuric acid and it stirred for three days keeping at 60 °C in the atmosphere of nitrogen. The obtained reactant was dropped little by little in diethylether cooled within the ice bath. However diethylether in this case used what is not performing dehydrating treatment. The obtained sediment is classified by centrifugal separation and after 2:1 mixed liquor of 3 times and diethylether and acetonitrile washed twice by diethylether further it was made to dry under decompression at 40 °C. about [ thus/ the IR spectrum of the fullerene derivative which contains a hydroxyl group and an  $OSO_3H$  basis selectively shown in said literature when FT-IR measurement of the obtained powder is performed and ] -- I did one and it has checked that this powder was quality of an object. This reaction can be expressed as follows for example about  $C_{60}$  (following the same).

[Formula 3]

[0105] <manufacture of the poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester condensation pellet of Example 3> -- 80 mg of powder of this poly hydroxylation fullerene in which sulfuric acid hydrogen esterification of the part was carried out was taken and on the other hand the press to the direction was performed so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter. The press pressure at this time was about  $5 \times 10^4$  [N/cm<sup>2</sup>]. As a result although this powder did not contain any binder resin it is excellent in the moldability and was able to be pelletized easily. Thickness is about 300 microns and this pellet makes this the pellet of Example 3.

[0106] For <manufacture of fullerene condensation pellet of Example 4>

comparison 90 mg of powder of fullerene used for synthetic powder in said example was taken and on the other hand the press to the direction was performed so that it might become a circular pellet type 16 mm in diameter. The press pressure at this time was about  $5 \times 10^4$  [cm]<sup>2</sup>. As a result although this powder did not contain any binder resin it is comparatively excellent in the moldability and was able to be pelletized comparatively easily. Thickness is about 300 microns and this pellet makes this the pellet of Example 4.

[0107] In order to measure the conductivity of the pellet of the examples 1-4 of measurement >> of the rate of proton conduction of the pellet of the examples 1-4 of << First the both sides of each pellet were inserted with the aluminum plate with an equal to a pellet diameter of 15 mm the volts alternating current (amplitude 0.1V) from 7 MHz to 0.01 Hz was impressed to this and the complex impedance in each frequency was measured. Measurement was performed under a drying atmosphere.

[0108] Electrically the proton conduction part 1 of the proton conductor which consists of a pellet of the above-mentioned examples 1-3 constitutes the equivalent circuit as shown in drawing 14 (A) about impedance measurement. It forms in the capacity 6 and 6 between the 1st pole 2 and the 2nd pole 3 also including the proton conduction part 1 expressed with the parallel circuit of the resistance 4 and the capacity 5 respectively.

The capacity 5 expresses a lagged effect (phase lag at the time of being high frequency) in case a proton moves and the resistance 4 expresses the parameter of the ease of moving of a proton.

[0109] Here measured impedance  $Z$  investigated the frequency dependence of the proton conduction part which is expressed with  $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$  and is shown in the above-mentioned equivalent circuit.

[0110] Drawing 14 (B) is an equivalent circuit at the time of using the usual fullerene molecule without proton dissociation nature (the above-mentioned example 4).

1a in a figure is a fullerene part.

[0111]The impedance measurement result about the pellet in Example 1 and Example 4 is shown in drawing 15.

[0112]According to this in Example 4 the frequency characteristic B of complex impedance is the same as that of a capacitor independent action about and no conduction action of charged particles (an electron ion etc.) was observed about the floc of the fullerene itself. In the case of Example 1 compared with it A is flat into a high-frequency portion but a very beautiful single semicircular state circle can be seen. This shows that the conduction action of a certain charged particle exists in the inside of a pellet. A rapid rise of the imaginary part of impedance is observed in a low frequency region. This shows that blocking of a charged particle has arisen between aluminum electrodes as it approaches direct current voltage gradually.

Naturally since the charged particle by the side of an aluminum electrode is an electron it turns out that the charged particles inside a pellet are an electron and the not a hole but other charged particle i.e. ion.

From the composition of used FURARE Norian this charged particle is not considered other than a proton.

[0113]From the X-axis section of a circle seen at the high-frequency side it can ask for the conductivity of this charged particle and is about calculated with  $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  in the pellet of Example 1. When measurement with the same said of the pellet of Example 2 and Example 3 was performed about the case of Example 1 and the whole shape it became the frequency characteristic of the same impedance. However the conductivity called for from X section of a circle portion became a value which differs respectively as shown in Table 1.

[0114]

[Table 1] Table 1 Conductivity of proton conductor pellet based on this invention  
(25 \*\*)

[0115] Thus if a hydroxyl group replaces an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis the conductivity in a pellet shows the tendency which becomes large. The  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis depends this on ionization of hydrogen taking place easily rather than a hydroxyl group. And when both sides were intermingled in both [ of a hydroxyl group and an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis ] cases the floc of this kind of fullerene derivative was able to find out that proton conduction was possible at the room temperature.

[0116] Next using the pellet of Example 1 the above-mentioned complex impedance measurement was performed in the temperature requirement from  $160^\circ\text{C}$  to  $-40^\circ\text{C}$  and the temperature dependence of the conductivity for which it asked from the circle by the side of the high frequency at that time was investigated. Drawing 16 showed the result as an Arrhenius type plot. Thus it turns out that conductivity is changing from  $160^\circ\text{C}$  linearly in  $-40^\circ\text{C}$ . That is this figure shows that a single ion transport mechanism can advance in the above-mentioned temperature requirement. That is the proton conductor based on this invention can be conducted also in a wide temperature requirement including a room temperature the elevated temperature especially of  $160^\circ\text{C}$  or the low temperature of  $-40^\circ\text{C}$ .

[0117] 70 mg of powder of the poly hydroxylation fullerene obtained by the synthetic method of which the <manufacture of poly hydroxylation fullerene pellet of Example 5> above-mentioned was done could be taken 10 mg of powder of this and polyvinylidene fluoride could be mixed 0.5 ml of dimethylformamide could be added and it stirred. This mixture was slushed into a circular mold 15 mm in diameter and the solvent was evaporated under decompression. Then it pressed and the pellet of 15 mm of direct systems was obtained. This pellet was about 300 microns in thickness. Let this be a pellet of Example 5.

[0118] <composition of poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester (all the esterification) of Example 6> -- similarly this also referred to literature mentioned already and performed it. The powder 1g of poly hydroxylation fullerene was dropped in 60 ml of fuming sulfuric acid and it stirred for three days under a nitrogen atmosphere at the room temperature. The obtained reactant is

dropped little by little in anhydrous diethylether cooled within the ice bath and the sediment is classified by centrifugal separation and after 2:1 mixed liquor of 3 times and diethylether and acetonitrile washed twice by diethylether further it was made to dry under decompression at 40 °C. Thus when FTIR measurement of the obtained powder was performed almost in accordance with the IR spectrum of that by which sulfuric acid hydrogen esterification of all the hydroxyl groups was carried out shown in said literature it has checked that this powder was quality of an object.

[0119] <manufacture of the poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester pellet of Example 6> -- 70 mg of powder of this poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester could be taken 10 mg of powder of this and polyvinylidene fluoride could be mixed 0.5 ml of dimethylformamide could be added and it stirred. This mixture was slushed into a circular mold 15 mm in diameter and the solvent was evaporated under decompression. Then it pressed and a pellet 15 mm in diameter was obtained. This pellet was about 300 microns in thickness. Let this be a pellet of Example 6.

[0120] <manufacture of the poly hydroxylation fullerene sulfuric acid hydrogen ester pellet of Example 7> -- the part could take 70 mg of powder of this poly hydroxylation fullerene by which sulfuric acid hydrogen esterification was carried out could mix 10 mg of powder of this and polyvinylidene fluoride could add 0.5 ml of dimethylformamide and stirred. This mixture was slushed into a circular mold 15 mm in diameter and the solvent was evaporated under decompression. Then it pressed and a pellet 15 mm in diameter was obtained. This pellet was about 300 microns in thickness. Let this be a pellet of Example 7.

[0121] For <manufacture of fullerene pellet of Example 8> comparison 90 mg of powder of fullerene used as synthetic powder in said example 1 could be taken 10 mg of powder of this and polyvinylidene fluoride could be mixed 0.5 ml of dimethylformamide could be added and it stirred. This mixture was slushed into a circular mold 15 mm in diameter and the solvent was evaporated under decompression. Then it pressed and a pellet 15 mm in diameter was obtained.



This pellet was about 300 microns in thickness. Let this be a pellet of Example 8. [0122]When similarly carried out with having mentioned above measurement of the conductivity of the pellet of the examples 5-8 of measurement >> of the rate of proton conduction of the pellet of the examples 5-8 of <<the impedance measurement result shown in drawing 17 was obtained.

[0123]According to this in Example 8 the frequency characteristic D of complex impedance is the same as that of a capacitor independent action about and no conduction action of charged particles (an electron or etc.) was observed about the floc of the fullerene itself. In the case of Example 5 compared with it C is flat into a high-frequency portion but a very beautiful single semicircular state circle can be seen. This shows that the conduction action of a certain charged particle exists in the inside of a pellet. A rapid rise of the imaginary part of impedance is observed in a low frequency region. This shows that blocking of a charged particle has arisen between aluminum electrodes as it approaches direct current voltage gradually.

Naturally since the charged particle by the side of an aluminum electrode is an electron it turns out that the charged particles inside a pellet are an electron and the not a hole but other charged particle i.e. ion.

From the composition of used FURARE Noria this charged particle is not considered other than a proton.

[0124]From the X-axis section of a circle seen at the high-frequency side it can ask for the conductivity of this charged particle and is about calculated with  $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  in the pellet of Example 5. When measurement with the same said of the pellet of Example 6 and Example 7 was performed about the case of Example 5 and the whole shape it became the frequency characteristic of the same impedance. However the conductivity called for from X section of a circle portion became a value which differs respectively as shown in Table 2.

[0125]

[Table 2] Table 2 Conductivity of proton conductor pellet based on this invention (25 \*\*)

\* Examples 9-11 are examples using polytetrafluoroethylene (1 % of the weight) as polymer in Examples 5-7 respectively.

[0126] Thus if it is not based on a binder kind but a hydroxyl group replaces an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis the conductivity in a pellet shows the tendency which becomes large. The  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis depends this on ionization of hydrogen taking place easily rather than a hydroxyl group. And also in the case where both sides are intermingled in both [ of a hydroxyl group and an  $\text{OSO}_3\text{H}$  basis ] cases the Plastic solid of this kind of fullerene derivative was able to find out that proton conduction was possible at the room temperature in a drying atmosphere.

[0127] Next using the pellet 4A of Example 5 the above-mentioned complex impedance measurement was performed in the temperature requirement from 160 °C to -40 °C and the temperature dependence of the conductivity for which it asked from the circle by the side of the high frequency at that time was investigated. Drawing 18 showed the result as an Arrhenius type plot. According to this it turns out that it is changing from 160 °C linearly in -40 °C. That is it turns out that a single ion transport mechanism can advance in this temperature requirement. That is the 2nd proton conductor of this invention can be conducted also in a wide temperature requirement including a room temperature the elevated temperature especially of 160 °C or the low temperature of -40 °C.

[0128] The carbon rod was used for <manufacture of carbon cluster derivative of Example 12> two poles arc discharge was performed in the current value of 200 A in 0.05 MPa argon and the carbon powder 1g was obtained. This was mixed with 100 ml of fuming sulfuric acid 60% and it held for three days at 60 °C in the nitrogen air current. The water bath was used for heating. The reaction solution was dropped every in small quantities into 500 ml of pure water after the reaction and solid content was separated from this solution with the centrifuge method. This solid content was washed several times by anhydrous diethylether and was dried at 40 °C during decompression for 5 hours. After

melting powder in a 10-ml tetrahydrofuran after the end of dry and removing an insoluble element by filtration the solvent was evaporated in decompression and solid content was obtained again. 50 mg of this solid content was taken and a circular pellet 15 mm in diameter was created by the pressure of about  $5 \times 10^4$  [cm]<sup>2</sup>. Let this pellet be a pellet of Example 12.

[0129] measurement [ of the rate of proton conduction of the pellet of the << example 12 ] >> -- as a result of performing measurement of the alternating current impedance of this pellet in dry air like the above in a frequency domain of 7 MHz or less the impedance action resulting from ion conduction was checked. From the diameter of that circle the conductivity of the pellet of this example 12 was calculated with  $3.0 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0130] The carbon rod was used for <manufacture of carbon cluster derivative of Example 13> two poles arc discharge was performed in the current value of 200 A in 0.05 MPa argon and the carbon powder 1 g was obtained. After dissolving this powder in toluene and removing an insoluble element by filtration the solvent was evaporated in decompression and powder was obtained again. This powder was mixed with 100 ml of fuming sulfuric acid 60% and it held for three days at 60 °C in the nitrogen air current. The water bath was used for heating. The reaction solution was dropped every in small quantities into 500 ml of pure water after the reaction and solid content was separated from this solution with the centrifuge method. This solid content was washed several times by anhydrous diethylether and was dried at 40 °C during decompression for 5 hours. 50 mg of obtained solid content was taken and a circular pellet 15 mm in diameter was created by the pressure of about  $5 \times 10^4$  [cm]<sup>2</sup>. Let this pellet be a pellet of Example 13.

[0131] measurement [ of the rate of proton conduction of the pellet of the example 13 of << ] >> -- as a result of performing measurement of the alternating current impedance of this pellet in dry air like the above in a frequency domain of 7 MHz or less the impedance action resulting from ion conduction was checked. From the diameter of that circle the conductivity of the pellet of this Example 8 was

calculated with  $3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ .

[0132]The main ingredients of the above-mentioned carbon powder obtained by arc discharge process are a carbon cluster molecule which does not have a closed structure like basket-like structure but has an open end in part at least. However since the work as an ion conductor is checked about a thing with the good electron conductivity near the graphite structure included a little it has checked that removed immediately after arc discharge in Example 13 respectively and a pellet did not have electron conductivity by an alternating-current-impedance method after acid treatment in Example 12. The TOF-MS spectrum of the carbon powder obtained by arc discharge is shown in drawing 19. Thus most is a with an atomic mass number of 5500 or less thing and this is equivalent to 500 or less carbon number. Since this carbon-carbon bonding distance does not exceed the maximum or 2 Å the carbon cluster contained here does not exceed 100 nm at the maximum.

[0133]Next the example which produced the fuel cell using the above-mentioned poly hydroxylation fullerene is described.

[0134]One example mixed the poly hydroxylation fullerene (FURARE Norian) powder 0.3g of 1 in the tetrahydrofuran 1g and it supplied for 10 minutes in the supersonic vibration machine and was made to dissolve thoroughly. Next an electrode with Pt catalyst is produced and the mask made from a plastic which has a rectangular hole further is carried on the above-mentioned electrode which turned the catalyst side up and the above-mentioned FURARE Norian solution produced previously is hung down and it extends uniformly in the hole of a mask. Then the mask was removed after making it dry at a room temperature. Catalyst surfaces were turned down the electrode with Pt catalyst same moreover was piled up it pressed by the pressure of about 5 t per square centimeter and the element was completed. It incorporated in the \*\*\*\* fuel cell which showed this to drawing 12 it opened wide to the atmosphere which had one side already humidified by the hydrogen gas which had one side humidified and the power generation examination was done.

[0135]After producing the tetrahydrofuran solution of FURARE Norian like example 2 Example 1 the powder 0.03g of polyvinylidene fluoride was dissolved in this solution was applied on the electrode like Example 1 and fuel cell elements were produced.

[0136]As polymer mixed example 3 Du Pont Nafion which is resin of a perfluoro sulfonic acid system instead of polyvinylidene fluoride is used The fuel cell elements of Example 3 were produced like Example 2 except having mixed the mixed solution (5-% of the weight concentration) of this alcoholic + water as the mixing percentage of Nafion became 5% of the weight of the whole.

[0137]<< power generation examination >> thus the produced fuel cell elements of Examples 1-3 were incorporated into the fuel cell generation system which can humidify gas and the power generation examination of the element was done. The humidification conditions in this case humidified the hydrogen pole side 100% at 30 °C (steam partial pressure 4.2kPa). It tried to generate electricity without gas humidification of the same element as the comparative examples 1-3 respectively corresponding to Examples 1-3.

[0138]Although a power generation test result is shown in drawing 20 it turns out that the generation output of Examples 1-3 which use humidification gas is improving compared with the comparative examples 1-3 which neither humidifies. This is considered to be because for proton conductivity to improve under existence of moisture. Example 3 using Nafion shows the comparatively good result.

[0139]

[Function and Effect of the Invention] In this invention moisture is supplied to the proton conductor containing the carbon cluster derivative in which the basis of proton dissociation nature was introduced and this proton conductor is made into a damp or wet condition and is operated so that clearly from the above explanation.

Therefore since proton conductivity improves compared with the case where a proton conductor is made into a non-damp or wet condition a higher output is

obtained.

[0140] Since the carbon cluster derivative which the proton conductor in this invention used the carbon cluster as the parent and introduced the dissociative basis into this for the proton is contained as the main ingredients Since it becomes the thing outstanding in points such as simplification of proton conductivity, operating temperature and a system, a miniaturization and economical efficiency and many carbon atoms join together and are contained in the carbon cluster there is an advantage that become the structure which cannot carry out oxidation degradation easily and the range of choice of the raw material becomes large.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is structural drawing of the poly hydroxylation fullerene which is an example of the fullerene derivative used for this invention.

[Drawing 2] It is a mimetic diagram showing the example of a \*\*\*\* fullerene derivative.

[Drawing 3] It is structural drawing of only a \*\*\*\* fullerene molecule.

[Drawing 4] It is a mimetic diagram showing various examples of the carbon cluster which serves as a parent in the proton conductor of this invention.

[Drawing 5] It is a mimetic diagram showing other examples (partial fullerene structure) of a \*\*\*\* carbon cluster.

[Drawing 6] It is a mimetic diagram showing other examples (diamond structure) of a \*\*\*\* carbon cluster.

[Drawing 7] It is a mimetic diagram showing the example of further others of a \*\*\*\* carbon cluster (what clusters have combined).

[Drawing 8] It is structural drawing of a \*\*\*\* tube shape carbonaceous derivative.

[Drawing 9]It is a mimetic diagram of a \*\*\*\* derivative.

[Drawing 10]\*\*\*\* -- it is a mimetic diagram of another tube shape carbonaceous derivative.

[Drawing 11]It is a mimetic diagram showing an example of the proton conductor of this invention.

[Drawing 12]It is an outline lineblock diagram of the fuel cell elements by the 1 embodiment of this invention.

[Drawing 13]It is a schematic diagram including the flow which humidifies the gas to \*\*\*\* fuel cell elements.

[Drawing 14]It is a figure comparing and showing the electric equivalent circuit of the pellet used for Example 1.

[Drawing 15]It is a figure comparing and showing the measurement result of the complex impedance of a \*\*\*\* pellet.

[Drawing 16]It is a figure showing the temperature dependence of the rate of proton conduction of a \*\*\*\* pellet.

[Drawing 17]It is a figure comparing and showing the measurement result of the complex impedance of the pellet used for Example 5.

[Drawing 18]It is a figure showing the temperature dependence of the rate of proton conduction of a \*\*\*\* pellet.

[Drawing 19]It is the TOF-MS spectrum figure in the end of carbon powder manufactured by the arc discharge process of the carbon electrode in Example 13.

[Drawing 20]It is a graph which compares and shows the power generation test result of the fuel cell elements by Examples 1-3 of this invention.

[Description of Notations]

1 -- a proton conduction part and 2 -- the 1 -- very (hydrogen pole: negative electrode) -- 2a -- a catalyst and 3 -- the 2 -- very (oxygen pole: anode) -- 3a -- a catalyst and 14 -- the humidified hydrogen and 19 -- the humidified oxygen (air) and 20 -- a hydrogen gas feed zone and 21 and 23 -- a humidifying device and 22

-- an oxygen gas feed zone and 24 -- a drain reservoir

.....



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75420

(P2002-75420A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M 8/04	K 5 G 3 0 1
	8/02	8/02	J 5 H 0 2 6
	8/10	8/10	P 5 H 0 2 7
// H 0 1 B	1/06	H 0 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数56 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-264826(P2000-264826)

(22) 出願日 平成12年9月1日 (2000.9.1)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

Fターム(参考) 5G301 CD01

5H026 AA06 CX05 EE05 EE19 HH05

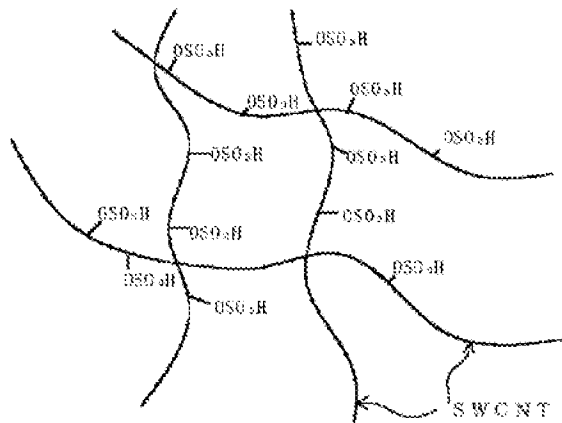
5H027 AA06 KK31 MM04 MM09

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス及びその駆動方法

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導率を向上させた電気化学デバイス及びその駆動方法を提供すること。

【解決手段】 フラーレン分子や炭素クラスターを構成する炭素原子に-OH基や-O-SO<sub>3</sub>H基等のプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体や炭素クラスター誘導体を主成分とするプロトン伝導体1に水分を供給し、このプロトン伝導体を湿潤状態にして作動させることにより、プロトン伝導体を非湿潤状態にした場合に比べプロトン伝導性が向上するため、より高い出力が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素含有ガスを供給する第1極と、酸素含有ガスを供給する第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が、炭素を主成分とするクラスターの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるクラスター誘導体を含み、前記プロトン伝導体に水分を送る水分供給手段を有する、電気化学デバイス。

【請求項2】 前記水素含有ガス及び前記酸素含有ガスのうち少なくとも前記水素含有ガスに水分を混合する混合部を有する、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項3】 前記混合部により加湿された前記ガス中における水蒸気分圧が1kPa以上、200kPa以下である、請求項2に記載の電気化学デバイス。

【請求項4】 前記水蒸気分圧が10kPa以上、100kPa以下である、請求項3に記載の電気化学デバイス。

【請求項5】 加湿部を介して水分含有水素ガスを前記第1極側へ供給する構成とした、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項6】 加湿部を介して水分含有酸素ガスを前記第2極側へ供給する構成とした、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項7】 前記加湿部を介して水分を前記プロトン伝導体へ供給する構成とした、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項8】 前記第2極で生じた水が前記水分として用いられる、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項9】 前記第2極で生じた水を前記加湿部へ供給する構成とした、請求項5～7のいずれか1項に記載の電気化学デバイス。

【請求項10】 前記プロトン伝導体中に高分子材料が含有されている、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項11】 前記高分子材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ弗化エチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキサイド及びポリフェニレンオキサイドから選ばれるいずれか1種又は2種以上からなる、請求項10に記載の電気化学デバイス。

【請求項12】 前記高分子材料が前記プロトン伝導体に20重量%以下含有されている、請求項10に記載の電気化学デバイス。

【請求項13】 前記高分子材料が含水状態でプロトン解離性を示すものである、請求項10に記載の電気化学デバイス。

【請求項14】 前記高分子材料がパーフルオロスルホン酸系樹脂である、請求項13に記載の電気化学デバイス。

【請求項15】 前記高分子材料がパーフルオロスルホン酸系樹脂であり、これが前記プロトン伝導体中に1～

50重量%含有されている、請求項14に記載の電気化学デバイス。

【請求項16】 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$ （ $X$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、 $H$ は水素原子である。）である、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項17】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ のいずれかより選ばれる基である、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項18】 前記クラスター誘導体が、球状炭素クラスター分子 $C_m$ （ $m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等）からなる、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項19】 前記クラスター誘導体の長軸の長さが100nm以下であり、このクラスターに2以上の前記基が導入されている、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項20】 前記クラスター誘導体が籠状構造、又は少なくとも一部に開放端をもつ構造からなっている、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項21】 前記クラスター誘導体が炭素クラスターを主成分とする、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項22】 前記クラスター誘導体が、チューブ状炭素質にプロトン解離性の基を導入してなるチューブ状炭素質誘導体を主成分として含む、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項23】 前記チューブ状炭素質が、シングルウォールカーボンナノチューブである、請求項22に記載の電気化学デバイス。

【請求項24】 前記チューブ状炭素質が、マルチウォールカーボンナノチューブである、請求項22に記載の電気化学デバイス。

【請求項25】 前記チューブ状炭素質が、カーボンナノファイバーである、請求項22に記載の電気化学デバイス。

【請求項26】 前記プロトン伝導体が、前記チューブ状炭素質誘導体と、プロトン解離性の基をフラーレンの炭素原子に導入してなるフラーレン誘導体との混合物からなる、請求項22に記載の電気化学デバイス。

【請求項27】 前記第1極及び第2極の少なくとも一方がガス電極である、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項28】 燃料電池として構成されている、請求項27に記載の電気化学デバイス。

【請求項29】 水素含有ガスを供給する第1極と、酸素含有ガスを供給する第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が、炭素を主成分とするクラスターの炭素原子にプロト

ン解離性の基を導入してなるクラスター誘導体を含む電気化学デバイスの駆動に際し、前記プロトン伝導体に水分を供給する、電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項30】 前記水素含有ガス及び前記酸素含有ガスのうち少なくとも前記水素含有ガスに水分を混合する、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項31】 加湿された前記ガス中における水蒸気分圧を1kPa以上、200kPa以下とする、請求項30に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項32】 前記水蒸気分圧を10kPa以上、100kPa以下とする、請求項31に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項33】 加湿部を介して水分含有水素含有ガスを前記第1極側へ供給する、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項34】 加湿部を介して水分含有酸素含有ガスを前記第2極側へ供給する、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項35】 前記加湿部を介して水分を前記プロトン伝導体へ供給する、構成とした、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項36】 前記第2極で生じた水を前記水分として用いる、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項37】 前記第2極で生じた水を前記加湿部へ供給する、請求項33～35のいずれか1項に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項38】 前記プロトン伝導体中に高分子材料が含有されている、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項39】 前記高分子材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ弗化エチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキサイド及びポリフェニレンオキサイドから選ばれるいずれか1種又は2種以上からなる、請求項38に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項40】 前記高分子材料が前記プロトン伝導体に20重量%以下含有されている、請求項38に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項41】 前記高分子材料が含水状態でプロトン解離性を示すものである、請求項38に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項42】 前記高分子材料がパーフルオロスルホン酸系樹脂である、請求項41に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項43】 前記高分子材料がパーフルオロスルホン酸系樹脂であり、これが前記プロトン伝導体中に1～50重量%含有されている、請求項42に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項44】 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$

( $X$ は2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、 $H$ は水素原子である。)である、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項45】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ のいずれかより選ばれる基である、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項46】 前記クラスター誘導体が、球状炭素クラスター分子 $C_m$  ( $m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等)からなる、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項47】 前記クラスター誘導体の長軸の長さが100nm以下であり、このクラスターに2以上の前記基が導入されている、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項48】 前記クラスター誘導体が籠状構造、又は少なくとも一部に開放端をもつ構造からなっている、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項49】 前記クラスター誘導体が炭素クラスターを主成分とする、請求項29に記載のプロトン伝導体の駆動方法。

【請求項50】 前記クラスター誘導体が、チューブ状炭素質にプロトン解離性の基を導入してなるチューブ状炭素質誘導体を主成分として含む、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項51】 前記チューブ状炭素質が、シングルウォールカーボンナノチューブである、請求項50に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項52】 前記チューブ状炭素質が、マルチウォールカーボンナノチューブである、請求項50に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項53】 前記チューブ状炭素質が、カーボンナノファイバーである、請求項50に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項54】 前記プロトン伝導体が、前記チューブ状炭素質誘導体と、プロトン解離性の基をフラーレンの炭素原子に導入してなるフラーレン誘導体との混合物からなる、請求項50に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項55】 前記第1極及び第2極の少なくとも一方がガス電極である、請求項29に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【請求項56】 燃料電池として構成されている、請求項55に記載の電気化学デバイスの駆動方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学デバイス及びその駆動方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、例えば自動車駆動用の高分子固体

電解質型の燃料電池として、パーフルオロスルホン酸樹脂（Du Pont 社製の Nafion(R) など）のようなプロトン（水素イオン）伝導性の高分子材料を用いたものが知られている。

【0003】また、比較的新しいプロトン伝導体として、 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 2.9H_2O$ や $Sb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$ などの多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も知られている。

【0004】これらの高分子材料や水和化合物は、湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。

【0005】即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合（水素結合）してプロトン化した水、つまりオキソニウムイオン（ $H_3O^+$ ）を生成し、このオキソニウムイオンの形態をとってプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

【0006】しかしながら、上述した各種のプロトン伝導体は次のような問題点が指摘されていた。

【0007】前記パーフルオロスルホン酸樹脂などのマトリックス材料では、プロトンの伝導性を高く維持するために、使用中、継続的に十分な湿潤状態に置かれることが必要である。

【0008】したがって、燃料電池等のシステムの構成には、加湿装置や各種の付随装置が要求され、装置の規模が大型化したり、システム構築のコストアップが避けられない。

【0009】さらに、作動温度も、マトリックスに含まれる水分の凍結や沸騰を防ぐため、温度範囲が広くないという問題がある。

【0010】

【発明に至る経過】一方、本発明者は、先願（特願平11-204038号、特願2000-58116号等）において、フラーレンやその他の炭素クラスターにプロトン解離性の基（プロトンを解離し得る基）を導入したクラスター誘導体を主成分として含む材料が、これまででは難しかった乾燥雰囲気中でのプロトン伝導性を示すといった特徴があるため、これを燃料電池等に応用すると多くのメリットが得られることを報告した。この中のメリットとして、例えば乾燥状態で使用できるというメリットが、燃料電池の小型化や簡素化、エネルギー変換効率の向上などをもたらすことは既に報告済みである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】更に、この種の材料の第2の特徴として、従来のNafion等のポリマー材料と比較してより薄い薄膜化が可能であるという点が挙げられる。それは炭素クラスターが元々は非常に小さい

分子状あるいは微粒子状の構造をもつため、クラスターの製膜法、たとえば加圧成形やろ過など、ポリマー材料では考えられなかった多種の製膜手法を用いて製膜できるためでもある。そのため、プロトン伝導膜としての抵抗値を下げる事が可能となり、実用化が可能となるが、膜厚等で規格化した材料に固有の、いわゆる抵抗率、あるいはその逆数である伝導率は、温度などの測定条件にもよるし、材料の改良も行なっている途中ではあるが、現在までのところ水分を十分に吸収したNafion等のそれと比べて必ずしも良好というわけではない。そのため、自動車のエンジンとしての応用など、より高出力を要求される用途に関しては、更なる伝導率の向上が課題であった。

【0012】本発明は上記事情を改善するためになされたもので、その目的は、プロトン伝導率をさらに向上させた燃料電池等の電気化学デバイス、及びその駆動方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、水素含有ガスを供給する第1極と、酸素含有ガスを供給する第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が、炭素を主成分とするクラスターの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるクラスター誘導体を含み、前記プロトン伝導体に水分を送る水分供給手段を有する、電気化学デバイスに係わるものである。ここで、上記の「プロトン解離性の基」とは、電離によりプロトン（ $H^+$ ）を解離しうる官能基を意味する（以下、同様）。

【0014】又、本発明は、水素含有ガスを供給する第1極と、酸素含有ガスを供給する第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が、炭素を主成分とするクラスターの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるクラスター誘導体を含む電気化学デバイスの駆動に際し、前記プロトン伝導体に水分を供給する、電気化学デバイスの駆動方法に係わるものである。

【0015】本発明者は、前記クラスター誘導体を主成分とするプロトン伝導体と、これを挟持する両極とからなる電気デバイス、とくに燃料電池の出力を高めるため鋭意検討を加えた結果、前記プロトン伝導体に水分を供給し、このプロトン伝導体を湿潤状態にして電池を作動すると、前記プロトン伝導体を非湿潤状態にした場合に比べ、プロトン伝導性が向上するため、より高い出力が得られるという予想外の知見を得、これに基いて発明を完成させることができた。

【0016】これまでは、前記クラスター誘導体は乾燥雰囲気下での使用のメリットのみを生かすような用いられ方がなされてきたが、このことはこの種の材料の使用方法を乾燥雰囲気に限定するものではない。つまり、この材料は、これまではプロトン伝導の際に必ずしも加湿

を必要としなかったのであるが、本発明者の検討の結果、この材料は水分が存在していてもダメージを受けるなどといった問題が全くないことが確認されたのである。この原因はおそらく、この種の材料が本質的にも「水を必要としない」プロトン伝導性に加えて、 $\text{NaFion}$ と同等の水分子を媒介としたタイプのプロトン伝導が並立的に起こるため、高い伝導性が発現したものと考えられる。或いは、この水分子は $\text{NaFion}$ 系と同等のプロトン伝導に寄与するのではなく、この材料独自のプロトン伝導を向上させる働きをしているとも考えられる。

【0017】

【発明の実施の形態】こうした本発明の顕著な作用効果を得る上で、前記水素含有ガス及び前記酸素含有ガスのうち少なくとも前記水素含有ガスに水分を混合する、混合部を有することが望ましい。なぜならば、前記水分の混合によるプロトン伝導性の向上は、前記第1極の側において前記水素含有ガス中の水素が解離して生じたプロトンを効果的にプロトン伝導体、更には前記第2極側へと移動させることを意味するので、少なくとも前記第1極への前記水素含有ガスに水分を混合することが有効であるためである。

【0018】但し、前記第2極側でプロトンと酸素イオンとの反応で生じた水が高速に排出されることにより前記第2極の側が乾燥しすぎ、却って反応が低下して発電効率が劣化し易くなることがあるが、これは、前記第2極へ供給する前記酸素含有ガスに水分を混合して前記第2極の側が乾燥しすぎないようにすることによって、防止することができる。

【0019】こうした水分の混合はデバイスへのガス導入前に行うことができるが、この水分混合部により加湿された前記ガス中における水蒸気分圧が1kPa以上、200kPa以下（更には10kPa以上、100kPa以下）であることが望ましい。

【0020】即ち、ガス中の水蒸気分圧が1kPa以上あれば、伝導率の明らかな向上が見られ、3kPa以上は一層向上し、より好ましくは10kPa以上であり、更により好ましくは50kPa以上である。また、加湿の上限については、高圧条件にて200kPaにまで水蒸気分圧が上昇すると、膜の安定性を損ねる可能性があるため、200kPa以下とするのがよく、より好ましくは高圧条件とならない100kPa以下である。

【0021】また、加湿部を介して水分含有水素ガス及び／又は水分含有酸素ガスを前記第1極側へ供給することもでき、或いは、前記加湿部を介して水分を前記プロトン伝導体へ直接供給することもできる。

【0022】また、前記第2極で生じた水が前記水分として用いられる（リサイクルされる）のが効率的であり、この水を前記加湿部へ供給するのがよい。

【0023】そして、前記プロトン伝導体中に高分子材

料が含有（特に20重量%以下含有）されていれば、プロトン伝導体の薄膜化が可能となり、かつ第1極から第2極への不所望なガスの透過を防止することもできる。

【0024】即ち、高分子材料（ポリマー）は、湿潤なガス雰囲気下であっても膜がその形体を安定的に保持するのに有効に働くので好ましい。ただし、ポリマー等を含まない場合であっても膜の安定性が確保できる材料の場合であれば、その限りではない。その際、ポリマー材料は、成膜性に加えて、酸解離性の材料とともに使用されるため、高い耐酸性が要求される。

【0025】このような、高分子材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ弗化エチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキサイド及びポリフェニレンオキサイドから選ばれるいずれか1種又は2種以上からなっているよい。

【0026】そして、前記高分子材料が含水状態でプロトン解離性を示すものが、プロトン伝導性を高める上で望ましく、例えばパーフルオロスルホン酸系樹脂であるのがよい。このパーフルオロスルホン酸系樹脂は前記プロトン伝導体中に1～50重量%含有されているのがよい。

【0027】このようなポリマーは膜を安定に構成する支持体としての役割だけでなく、それ自身がプロトン伝導体として働くため、全体の伝導率の向上に寄与していると考えられる。このようなタイプのポリマーとしては、例えばデュボン社の商品名：ナフィオン（Nafion）などに代表されるパーフルオロスルホン酸系の樹脂を用いることができる。

【0028】前記クラスター誘導体に含まれる前記プロトン解離性の基が、 $-\text{XH}$ （Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、Hは水素原子である。）で表わすことができる。

【0029】このようなプロトン解離性の基は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ のいずれかより選ばれる基であるのがよい。

【0030】前記クラスター誘導体が、炭素クラスターを主成分とするのがよく、また球状炭素クラスター分子 $\text{C}_m$ （ $m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ 等）からなり、前記クラスター誘導体の長軸の長さが100nm以下であり、このクラスターに2以上の前記基が導入されているのがよい。

【0031】このようなクラスター誘導体は籠状構造、又は少なくとも一部に開放端をもつ構造からなっているよい。

【0032】また、前記クラスター誘導体は、チューブ状の形状を有する炭素質にプロトン解離性の基を導入してなるチューブ状炭素質誘導体を主成分として含有しているよい。このチューブ状炭素質誘導体は、乾燥状態でもプロトンが解離し易く、しかもこのプロトンは常温を含む広い温度域（少なくとも約120℃～40℃）にわ

たって高伝導性を発揮することが可能である。このような材料がこのように優れた特性を発揮できるのか、その理由の第1は、母材とも言うべきチューブ状炭素質がその表面にプロトン解離性の基、たとえば水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 等の基を多数導入できるからに他ならない。

【0033】ここに言うチューブ状炭素質とは、具体的にはシングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)やマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)などのカーボンナノチューブ(CNT)、それにカーボンナノファイバー(CNF)等々を指す。

【0034】また、前記第1極及び第2極の少なくとも一方がガス電極であり、燃料電池として構成されているのがよい。

【0035】以下、本発明の実施の形態を図面について更に詳細に説明する。

【0036】本発明に用いるプロトン伝導体は、炭素を主成分とするクラスターの炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるクラスター誘導体を主成分として含むことを特徴とする。ここで「プロトン解離性の基」とは、電離によりプロトンが解離し得る基を意味する。

【0037】本発明者の検討によれば、炭素質に良好なプロトン伝導性を付与するためには、炭素質にできるだけ大量のプロトン伝導パス(移動サイト又はチャネル)を形成する必要がある。そのため、好ましくはできるだけ小さな炭素クラスターを用いて、その外側に2以上のプロトン解離性の基を導入すれば、バルク全体として良好なプロトン伝導性が発揮されることを見出すことができた。

【0038】前記クラスターとは、通常は数個から数百個の原子が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集(集合)体によってプロトン伝導性能が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、「炭素を主成分とするクラスター」とは、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。ただし、必ずしも100%炭素クラスターのみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。

【0039】本発明において、プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラレン分子は、球状クラスター分子であれば特に限定しないが、通常は $\text{C}_{36}$ 、 $\text{C}_{60}$ (図3(A)参照)、 $\text{C}_{70}$ (図3(B)参照)、 $\text{C}_{76}$ 、 $\text{C}_{78}$ 、 $\text{C}_{80}$ 、 $\text{C}_{82}$ 、 $\text{C}_{84}$ などから選ばれるフラレン分子の単体、もしくはこれらの2種以上の混合物が好ましく用いられる。

【0040】これらのフラレン分子は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された(Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.

E. Nature 1985, 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に5年後のことで、1990年に炭素電極のアーカ放電法による製造法が見出され、それ以来、フラレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

【0041】本発明者はこのフラレン分子の誘導体につき、そのプロトン伝導性を種々検討した結果、フラレンの構成炭素原子に水酸基を導入して得られるポリ水酸化フラレンは、乾燥状態でも、常温域を挟む広い温度範囲、即ち、水の凝固点や、沸点を超えた温度範囲(少なくとも $160^\circ\text{C}$ 〜 $40^\circ\text{C}$ )で高いプロトン伝導性を示すが、本発明に基づいて水分の存在下では一層プロトン伝導性が向上することを見出すことができた。そして、このプロトン伝導性は水酸基に替えて硫酸水素エステル基をフラレンの構成炭素原子に導入したときに、より顕著になることが知見できた。

【0042】さらに詳述すると、ポリ水酸化フラレンは、図1に示す如く、フラレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラレノール(Fullerenol)」と呼ばれている。当然の事ながら、水酸基の数やその分子内配置などには幾つかのバリエーションも可能である。フラレノールは1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された(Chiang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Hsu, C.S.; Chowdhury, S.K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特徴が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

【0043】本発明者は、そうしたフラレノールを図2(A)に概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子(図中、○はフラレン分子を示す。)の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として、特に水分の存在下で高いプロトン伝導特性(換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からの $\text{H}^+$ の解離性)を発揮することを初めて知見することができた。

【0044】このような効果は、フラレノール以外にたとえば複数の $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基をもつフラレンの凝集体をプロトン伝導体として用いることによってでも発揮される。前記OH基が $\text{OSO}_3\text{H}$ 基と置き換わった図2

(B)に示すようなポリ水酸化フラレン、すなわち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている(Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラレンには、一つの分子内に $\text{OSO}_3\text{H}$ 基のみを含むものもあるし、あるいはこの基と水酸基をそれぞれ複数、もたせることも可能である。

【0045】上述したフラレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に由来す

るプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込んだ場合や、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収した場合には、プロトン伝導性が一層向上する。また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレンはとくに求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い $\text{OSO}_3\text{H}$ 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。これが、本発明のプロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示す理由の一つである。

【0046】さらに、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基および $\text{OSO}_3\text{H}$ 基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明のプロトン伝導体が実効的な伝導率を発現するもう一つの理由である。

【0047】本発明に用いるプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

【0048】更に本発明者の検討によれば、プロトン解離性の基は、前述した水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に限定する必要はない。

【0049】即ち、このプロトン解離性の基は式 $\text{—XH}$ で表わされ、Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は式 $\text{—OH}$ 又は $\text{—YOH}$ で表わされ、Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

【0050】具体的には、前記プロトン解離性の基としては、前記 $\text{—OH}$ 、 $\text{—OSO}_3\text{H}$ 以外に $\text{—COOH}$ 、 $\text{—SO}_3\text{H}$ 、 $\text{—OPO(OH)}_2$ のいずれかが好ましい。

【0051】但し、本発明では、フラーレン分子に導入する前記プロトン解離性の基の数は、フラーレン分子を構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、フラーレンの $\pi$ 電子性を残し、有効な電子吸引力を出すためには、上記基の数は、フラーレンを構成する炭素数の半分以下が好ましい。

【0052】本発明に用いる前記フラーレン誘導体を合成するには、前記フラーレン分子の粉末に対し、たとえば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせることで、フラーレン分子の構成炭素原子に所望のプロトン解離性の基を導入すればよい。

【0053】本発明では、こうして得られたフラーレン誘導体の粉末を所望の形状、たとえばペレットや薄膜に加圧成形又は濾過による成形を行うことができる。この際、バインダーは不必要であり、成形体は実質的にフラーレン誘導体からなっており、このことは、プロトンの伝導性を高める上でも、プロトン伝導体の軽量化を達成する上でも有効である。

【0054】本発明のプロトン伝導体は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体に前記フラーレン誘導体を主成分として好ましく適用することができる。

【0055】更に具体的に言うと、第1極及び第2極の少なくとも一方がガス電極である電気化学デバイスに対し、本発明を好ましく適用することが可能である。

【0056】その一例として燃料電池を説明する。

【0057】本発明の燃料電池のプロトン伝導のメカニズムは図11の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極（たとえば水素極）2と第2極（たとえば酸素極）3との間に挟持され、解離したプロトン

( $\text{H}^+$ )は図面矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

【0058】図12は、本発明の燃料電池素子の一例を示し、また図10は、ガスに水分を混合して供給するフローを示す。この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互に対向する、端子8及び9付きの負極（燃料極又は水素極）2及び正極（酸素極）3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟持されている。使用時には、負極2側では導入口12から燃料14として加湿された水素（即ち、 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）が供給され、排出口13（これは設けないこともある。）から排出される。燃料（ $\text{H}_2$ ）14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう（好ましくは加湿された）酸素（又は空気）19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0059】図13においては、水素ガス（又は水素含有ガス）の供給源20から供給される水素ガスに、加湿装置（又は混合部）21において水を混合して加湿し、これを第1極である水素極（負極）2へ導入する。他方、第2極（正極）3においても、酸素ガス（又は酸素含有ガス）の供給源22から供給される酸素ガスに、加湿装置（又は混合部）23において水を混合して加湿し、これを第2極3へ導入する。上記の混合する水は、第2極3で生じた水をドレイン溜め24を介して供給（リサイクル）することが、生産効率面で望ましいが、これに限られるものではない。また、水は、上記のようにガスに混合せず、破線で示すようにプロトン伝導体1に直接供給してもよい。

【0060】かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ、負極2側から供給されるプロトンが正極3側へ移動するので、プロトンの伝導率が



高い特徴がある。

【0061】本発明に使用可能な前記フラーレン誘導体を高分子材料と併用することができる。この場合、デバイスの他の構成やプロトン伝導機構の基本的な作用は上述したものと同一である。

【0062】即ち、本発明において、プロトン伝導体は、一般に前記フラーレン誘導体（フラーレンを構成する炭素原子にプロトンを解離し得る基を導入したもの）と高分子材料とを含有してよい。

【0063】この高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーから1種又は2種以上が用いられ、その配合量は、通常、20重量%以下に抑える。20重量%を越えると、プロトンの伝導性を低下させるおそれがあるからである。

【0064】このような構成のプロトン伝導体も、フラーレン誘導体を含有するので、前記したとほぼ同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

【0065】しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、既述したフラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度の大きい、ガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導性薄膜（厚みは通常300 $\mu$ m以下）として用いることができる。

【0066】前記高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応等による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。しかし、通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。その具体例は上述した通りである。

【0067】この中で、ポリフルオロ（弗化）エチレンが好ましく、これは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100 $\mu$ mから1 $\mu$ mまでと薄くできる。

【0068】また、ポリフッ化ビニリデンもよりすぐれたガス透過防止能を有するプロトン伝導性の薄膜が得られるので、好ましい。この場合の配合量は5～15重量%の範囲とするのがよい。

【0069】ポリフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデン等のポリマーの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

【0070】このような、ポリマー含有のプロトン伝導体の薄膜を得るには、押出し成形を始め、加圧成形、濾過、塗布等の公知の成膜手段を用いればよい。

【0071】このプロトン伝導体も、既述したと同様の電気化学デバイスに好ましく適用することができる。

【0072】すなわち、第1極と第2極との間に、ポリマー含有のプロトン伝導体薄膜を挟持させることを除いて、他の構成は上述した電気化学デバイスと共通させて

よい。

【0073】この電気化学デバイスも、上述した電気化学デバイスと同様のメカニズムでプロトン伝導効果を発揮することができる。しかもプロトン伝導体は、フラーレン誘導体を成膜性のある高分子材料と併用しているので、強度の向上した、さらにはガス透過性の小さな薄膜の形で使用することができ、良好なプロトン伝導性を発揮することが可能である。

【0074】次に、本発明に使用可能な、プロトン伝導性の炭素クラスター誘導体について説明する。

【0075】即ち、このプロトン伝導体は、炭素クラスターを母体とする炭素クラスター誘導体（炭素クラスターを構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入したもの）を主成分として含有している。

【0076】この場合、母体に炭素クラスターを用いるのは、良好なプロトン伝導性を付与するためには、大量のプロトン解離性の基を導入することが必要であり、これは炭素クラスターによって可能になるからである。しかし、このようにすると、固体状のプロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなるが、炭素クラスターは外の通常の炭素質と違って酸化劣化し難く、耐久性に優れており、構成原子間が密に結合し合っているために、酸性度が大きであっても原子間の結合がくずれることはなく（即ち、化学的に変化しにくい）、膜構造を維持することができる。

【0077】このような構成のプロトン伝導体も、乾燥状態でも、更には水分の存在下では上述したプロトン伝導体と類似した高いプロトン伝導性を発揮することができる。

【0078】炭素クラスターとは、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類を問わず、数個から数百個結合して形成されている集合体のことである（ただし、百分炭素から構成されていなくてもよい）。この集合体を図面で説明すると（但し、水酸基等のプロトン解離性の基は図示省略）、図4～図7に示すとおりであり、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

【0079】まず、図4に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した炭素クラスターを図5に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子がSP<sup>3</sup>結合していると、図6に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

【0080】大部分の炭素原子がSP<sup>2</sup>結合しているクラスターは、グラファイトの平面構造を持つか、あるいはフラーレンやナノチューブの全体又は一部の構造を有



する。このうち、グラファイトの構造を有するものは、クラスターに電子伝導性を持つものが多いため、プロトン伝導体の母体としては好ましくない。

【0081】それに対し、フラーレンやナノチューブのSP<sup>2</sup>結合は、一部にSP<sup>3</sup>結合の要素を含んでいるため、電子伝導性をもたないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

【0082】図7は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

【0083】本発明においては、前記炭素クラスターを構成する炭素原子に、上述したプロトン解離性の基を導入することが必要である。このプロトン解離性の基の導入手段としては、次の製造方法が好ましい。

【0084】すなわち、まず炭素系電極のアーキ放電によってカーボン粉末からなる炭素クラスターを製造し、続いてこの炭素クラスターを酸処理するか（硫酸などを用いる）、更に加水分解等の処理を行うか、または更にスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行うことによって、目的生成物である炭素クラスター誘導体を容易に得ることができる。

【0085】この炭素クラスター誘導体はそのまま、バインダーなしで膜状やペレットなどの形状に加圧成形することができる。本発明において、母体である炭素クラスターは長軸の長さが100nm以下のもの、とくに100Å以下のものが好ましく、それに導入する前記基の数は2以上が望ましい。

【0086】さらに前記炭素クラスターとして、籠状構造体（フラーレンなど）又は少なくとも一部に開放端をもつ構造体が好ましい。このような欠陥構造のフラーレンは、フラーレンの反応性をもつと同時に、加えて欠陥部すなわち開放部は更に高い反応性を持つ。したがって、酸処理等によって酸（プロトン）解離性の置換基導入が促進され、より高い置換基導入率が得られ、高いプロトン伝導性が得られる。また、フラーレンに比べて大量に合成することが可能となり、非常に安価に生産できる。

【0087】なお、本発明においては、母体の炭素クラスターに導入する基の種類などは既述したものと共通している。

【0088】また、上述したチューブ状炭素質は、そのチューブの径に比べ軸方向が非常に長く、しかもチューブ状炭素質同士が複雑に絡んだ独自の形態もしくは構造を取ることができる。このため、その表面にはたとえば水酸基やOS<sub>3</sub>Hなどプロトン解離性を有する基をプロトンの伝導に利するように多数導入することができる（図8～図10参照）。すなわち、この材料によると、その特異な形態の故に、水分子等のキャリア分子を移動媒体とせずにプロトンの単独移動が可能になるまでプロトンの安定サイトの数を増やすことができ、しかもその

安定サイトを材料全体にわたって連続的に配置することが可能である。

【0089】このようにプロトン解離性の基を導入したチューブ状炭素質誘導体は、プロトン解離性の基をフラーレンの炭素原子に導入してなるフラーレン誘導体と混合して用いてよい。

【0090】このチューブ状炭素質誘導体は、次のようにして容易に製造することができる。

【0091】すなわち、ハロゲン化チューブ状炭素質又は非ハロゲン化チューブ状炭素質を原料とし、これを加水分解、加水分解及び酸処理、プラズマ処理又は/及び酸処理から選ばれる方法により処理する。いずれの場合も、目的生成物であるチューブ状炭素質誘導体を効率的に製造することが可能である。

【0092】更に、本発明者による知見によると、こうして製造されたチューブ状炭素質誘導体は、例えば水などの液体中に分散させ、これをろ過プロセスに通すことによって、容易にフィルム状とすることができる。

【0093】このフィルムはチューブ状炭素質誘導体の分子同士がからみ合った、強度の大きな安定性に富むプロトン伝導性の良好なフィルムである。電気デバイスにはプロトン伝導体として前記チューブ状炭素質誘導体の凝集体が必要であるが、電気デバイス、特に燃料電池向けには単なる凝集体でなく、安定性に富む緻密で強度の大きなプロトン伝導性の良好な薄膜が要望されるので、前記フィルムは、そうした用途に特にふさわしい材料である。

【0094】このチューブ状炭素質としては、直径がおおよそ数ナノメートル以下、代表的には1から2ナノメートルのカーボンナノチューブ（CNT）と呼ばれるものと、直径が数ナノメートル以上、巨大なものでは直径が1ミクロンにも達するカーボンナノファイバー（CNF）と呼ばれるものがある。また特にCNTには、単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）と、2つ以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）の2種類が知られている。前者の分子模型図を図8に示す。いずれも本発明に言うチューブ状炭素質に該当する代表例であり、本発明ではそれらに限定する必要はない。

【0095】これらのチューブ状炭素質の構成炭素原子にさらにプロトン解離性の基を導入して、チューブ状炭素質誘導体とすることが必要である。図8及び図9は水酸基を導入してなるチューブ状炭素質誘導体を示し、図10はOS<sub>3</sub>H基を導入してなるチューブ状炭素質誘導体を示す。

【0096】このチューブ状炭素質誘導体を製造するには、ハロゲン化チューブ状炭素質（チューブ状炭素質をハロゲン化処理して得られるもの）を原料とし、これを酸処理、たとえば硫酸や硝酸などで処理するか（OSO

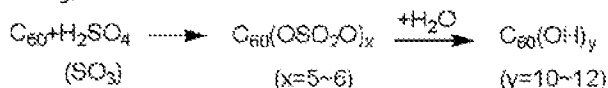
3H基の導入の場合)、あるいは加水分解するとよい(OH基の導入の場合)。更にこの加水分解の後に酸処理を行なって、基を置換してもよい。また、ハロゲン化しないチューブ状炭素質をそのまま原料に用いるときは、これを酸処理、たとえば硫酸や硝酸などを用いて処理するとよい(OSO<sub>3</sub>H基の導入の場合)。なお、前記ハロゲンの種類は限定しなくてもよいが、そのうちのフッ素などは実用的観点から好ましい。

【0097】以上は湿式化学法に基づくチューブ状炭素質誘導体の製造方法であるが、この他にもプラズマを用いる乾式製造法と言うべき手法も有効である。これはハロゲン化チューブ状炭素質をたとえば酸素ガス中にてプラズマ処理し、次いで水素ガス中にてプラズマ処理するもので(OH基の導入の場合)、この手法も、チューブ状炭素質にプロトン解離性の基を効果的に導入することができる。

【0098】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0099】<例1のポリ水酸化フラーレンの合成>この合成は、文献(Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski,



【0100】<ポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造>次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末90mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これを例1のペレットとする。

【0101】<例2のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル(金エステル化)の合成>これも同様に、前記の文献を参考にしておこなった。ポリ水酸化フラーレンの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献中に示されている、すべての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルと確認できた。

【0102】上記の反応は、例えばC<sub>60</sub>(OH)<sub>y</sub>について次のように表わすことができる(以下、同様)。

【化2】

J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)を参考にしておこなった。C<sub>70</sub>を約15%含むC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素雰囲気中で60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄したあと、40℃にて減圧中で乾燥させた。さらに、この乾燥物を60mlのイオン交換水中に入れ、85℃で窒素によるバブリングを行いながら10時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40℃で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されているC<sub>60</sub>(OH)<sub>12</sub>のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。上記の反応は、例えばC<sub>60</sub>について次のように表わすことができる。

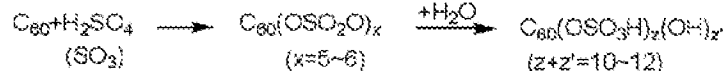
【化1】



【0103】<ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造>このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを例2のペレットとする。

【0104】<例3のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル(部分エステル化)の合成>C<sub>70</sub>を約15%含むC<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>フラーレン混合物の粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素の雰囲気中にて、60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、この場合のジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものを用いた。得られた沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献に示されている、部分的に水酸基とOSO<sub>3</sub>H基を含むフラーレン誘導体のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。この反応は、例えばC<sub>60</sub>に

ついて次のように表わすことができる（以下、同様）。



【0105】＜例3のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造＞一部が硫酸水素エステル化されたこのポリ水酸化フラーレンの粉末80mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを例3のペレットとする。

【0106】＜例4のフラーレン凝集ペレットの製造＞比較のため、前記実施例で合成原料に用いたフラーレンの粉末90mgをとり、直径16mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に比較的にすぐれており、割合容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを例4のペレットとする。

【0107】＜例1～4のペレットのプロトン伝導率の測定＞例1～4のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径15mmのアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに7MHzから0.01Hzまでの交流電圧（振幅0.1V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下で行った。

【0108】インピーダンス測定に関し、上記の例1～3のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部1は、電気的には、図14（A）に示すような等価回路を構成しており、抵抗4と容量5の並列回路で表されるプロトン伝導部1も含めて、第1極2と第2極3との間にそれぞれ容量6と6'とを形成している。なお、容量5はプロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗4はプロトンの動き易さのパラメータを表す。

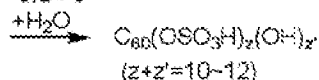
【0109】ここで、測定インピーダンスZは、 $Z = R_e(Z) + i \cdot I_m(Z)$ で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

【0110】なお、図14（B）は、プロトン解離性のない通常のフラーレン分子を用いた場合（上記の例4）の等価回路であり、図中の1aはフラーレン部である。

【0111】図15に、例1および例4におけるペレットについてのインピーダンス測定結果を示す。

【0112】これによれば、例4においては、複素インピーダンスの周波数特性Bはおおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自体の凝集体について

【化3】



は荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べて例1の場合Aは、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミニウム電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミニウム電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラーノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

【0113】高周波数側に見られる円弧のX軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、例1のペレットにおいては、おおよそ $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と計算される。更に、例2および例3のペレットについても同様の測定を行ったところ、例1の場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分のX切片から求められる伝導率は表1に示すようにそれぞれ異なる値となった。

【0114】

【表1】表1 本発明に基づくプロトン伝導体ペレットの伝導率（25℃）

ペレットの種類	伝導率 (S/cm)
例1	$5 \times 10^{-6}$
例2	$9 \times 10^{-6}$
例3	$2 \times 10^{-6}$

【0115】このように、水酸基がOSO<sub>3</sub>H基に置き換わると、ペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりもOSO<sub>3</sub>H基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。そして、水酸基、OSO<sub>3</sub>H基のどちらの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の凝集体は、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

【0116】次に、例1のペレットを用い、上記の複素インピーダンス測定を160℃から-40℃までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが図16である。このように、160℃から-40℃において伝導率が直線的に変化していることがわかる。つまり、この図は、上記温度範囲において

単一のイオン伝導機構が進行可能であることを示している。すなわち、本発明に基づくプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に160℃といった高温や-40℃といった低温においても伝導が可能である。

【0117】＜例5のポリ水酸化フラーレンペレットの製造＞前述した合成法により得られたポリ水酸化フラーレンの粉末70mgをとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5mlを加えてよく攪拌した。この混合物を直径1.5mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径1.5mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを例5のペレットとする。

【0118】＜例6のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（全エステル化）の合成＞これも同様に、既述した文献を参考にしておこなった。ポリ水酸化フラーレンの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFTIR測定を行ったところ、前記文献中に示されている、すべての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると、確認できた。

【0119】＜例6のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレットの製造＞このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5mlを加えてよく攪拌した。この混合物を直径1.5mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径1.5mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを例6のペレットとする。

【0120】＜例7のポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルペレットの製造＞一部が硫酸水素エステル化されたこのポリ水酸化フラーレンの粉末70mgをとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5mlを加えてよく攪拌した。この混合物を直径1.5mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径1.5mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを例7のペレットとする。

【0121】＜例8のフラーレンペレットの製造＞比較のため、前記例1で合成原料として用いたフラーレンの粉末90mgをとり、これとポリフッ化ビニリデンの粉末10mgとを混合し、ジメチルホルムアミド0.5ml

を加えてよく攪拌した。この混合物を直径1.5mmの円形の型に流し込み、減圧下において溶媒を蒸発させた。その後、プレスを行い、直径1.5mmのペレットを得た。このペレットは厚みが約300ミクロンであった。これを例8のペレットとする。

【0122】＜例5～8のペレットのプロトン伝導率の測定＞例5～8のペレットの伝導率の測定を上述したと同様に行ったところ、図17に示すインピーダンス測定結果が得られた。

【0123】これによれば、例8においては、複素インピーダンスの周波数特性Dはおおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自体の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べて例5の場合Cは、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミニウム電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミニウム電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラーノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

【0124】高周波数側に見られる円弧のX軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、例5のペレットにおいては、おおよそ $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と計算される。更に、例6および例7のペレットについても同様の測定を行ったところ、例5の場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分のX切片から求められる伝導率は表2に示すようにそれぞれ異なる値となった。

【0125】

【表2】表2 本発明に基づくプロトン伝導体ペレットの伝導率（25℃）

ペレットの種類	伝導率 (S/cm)
例5	$1 \times 10^{-6}$
例6	$2 \times 10^{-6}$
例7	$6 \times 10^{-5}$
例9	$3 \times 10^{-6}$
例10	$7 \times 10^{-6}$
例11	$3 \times 10^{-5}$

※例9～11はそれぞれ例5～7においてポリマーとしてポリテトラフルオロエチレン（1重量%）を用いた例である。

【0126】このように、バインダー種によらず、水酸基が $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に置き換わると、ペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりも $\text{OSO}_3\text{H}$ 基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。そして、水酸基、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 基のどちらの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の成形体は乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

【0127】次に、例5のペレット4Aを用い、上記の複素インピーダンス測定を $160^\circ\text{C}$ から $-40^\circ\text{C}$ までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが図18である。これによると、 $160^\circ\text{C}$ から $-40^\circ\text{C}$ において直線的に変化していることがわかる。つまり、この温度範囲において単一のイオン伝導機構が進行可能であることがわかる。すなわち、本発明の第2のプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に $160^\circ\text{C}$ といった高温や $-40^\circ\text{C}$ といった低温においても伝導が可能である。

【0128】＜例12の炭素クラスター誘導体の製造＞両極に炭素棒を用い、 $0.05\text{MPa}$ アルゴン中で $200\text{アンペア}$ の電流値においてアーク放電を行い、カーボン粉末 $1\text{g}$ を得た。これを $60\%$ 発煙硫酸 $100\text{ml}$ と混合し、窒素気流中で $60^\circ\text{C}$ に3日間保持した。加熱にはウォーターバスを用いた。反応後、反応溶液を $500\text{ml}$ の純水中へ少量づつ滴下し、この水溶液から遠心分離法により固形分を分離した。この固形分は、無水ジエチルエーテルで数回洗浄し、減圧中 $40^\circ\text{C}$ で5時間乾燥させた。乾燥終了後、粉末を $10\text{ml}$ のテトラヒドロフランに溶かし、不溶成分をろ過により取り除いた後、溶媒を減圧で蒸発させ、再び固形分を得た。この固形分 $50\text{mg}$ を取り、約 $5\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で直径 $1.5\text{mm}$ の円形のペレットを作成した。このペレットを例12のペレットとする。

【0129】＜実施例12のペレットのプロトン伝導率の測定＞このペレットの交流インピーダンスの測定を前記と同様にして乾燥空気中に行なった結果、 $7\text{MHz}$ 以下の周波数領域において、イオン伝導に起因するインピーダンス挙動を確認した。その円弧の直径より、この例12のペレットの伝導率は、 $3.0 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ と計算された。

【0130】＜例13の炭素クラスター誘導体の製造＞両極に炭素棒を用い、 $0.05\text{MPa}$ アルゴン中で $200\text{アンペア}$ の電流値においてアーク放電を行い、カーボン粉末 $1\text{g}$ を得た。この粉末をトルエンに溶解し、不溶成分をろ過により取り除いた後、溶媒を減圧で蒸発させ、再び粉末を得た。この粉末を $60\%$ 発煙硫酸 $100\text{ml}$ と混合し、窒素気流中で $60^\circ\text{C}$ に3日間保持した。加熱にはウォーターバスを用いた。反応後、反応溶液を

$500\text{ml}$ の純水中へ少量づつ滴下し、この水溶液から遠心分離法により固形分を分離した。この固形分は、無水ジエチルエーテルで数回洗浄し、減圧中 $40^\circ\text{C}$ で5時間乾燥させた。得られた固形分 $50\text{mg}$ を取り、約 $5\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で直径 $1.5\text{mm}$ の円形のペレットを作成した。このペレットを例13のペレットとする。

【0131】＜例13のペレットのプロトン伝導率の測定＞このペレットの交流インピーダンスの測定を前記と同様にして乾燥空気中に行なった結果、 $7\text{MHz}$ 以下の周波数領域において、イオン伝導に起因するインピーダンス挙動を確認した。その円弧の直径より、この実施例8のペレットの伝導率は、 $3.4 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ と計算された。

【0132】アーク放電法で得られた上記のカーボン粉末の主成分は、籠状構造のごとき閉じた構造をもたず、少なくとも一部に開放端をもつような炭素クラスター分子である。ただし、若干含まれているグラファイト構造に近い良好な電子伝導性を持つものについてはイオン伝導体としての働きを阻害するので、例12においては酸処理後に、例13においてはアーク放電直後にそれぞれ除去し、交流インピーダンス法によってペレットが電子伝導性をもたないことが確認できた。図19に、アーク放電により得られたカーボン粉末の $\text{TOF-MS}$ スペクトルを示す。このように大部分が質量数 $5500$ 以下のものであり、これは炭素数 $500$ 以下に相当する。この炭素-炭素結合距離は最大でも $2\text{\AA}$ を超えないので、ここに含まれる炭素クラスターは最大でも $100\text{nm}$ を超えることはない。

【0133】次に、上記のポリ水酸化フラーレンを用いて燃料電池を作製した実施例を説明する。

#### 【0134】実施例1

例1のポリ水酸化フラーレン（フラレノール）粉末 $0.3\text{g}$ をテトラヒドロフラン $1\text{g}$ 中に混合し、超音波振動器中に $10$ 分間投入し、完全に溶解させた。次に、Pt触媒付き電極を作製し、さらに長方形の穴をもつプラスチック製のマスクを触媒側を上にした上記電極の上にのせ、先に作製しておいた上記のフラレノール溶液をたらし、マスクの穴の中で均一に広げる。その後、室温で乾燥させた後、マスクを外した。その上に、同一のPt触媒付き電極を触媒面を下にして重ね、 $1$ 平方センチメートル当たり約 $5\text{トン}$ の圧力でプレスし、素子を完成させた。これを図12に示した如き燃料電池セル内に組み込み、片面を加温された水素ガスに、もう片面を加温された大気に開放して、発電試験を行なった。

#### 【0135】実施例2

実施例1と同様にフラレノールのテトラヒドロフラン溶液を作製した後、これにポリブチルビニリデンの粉末 $0.03\text{g}$ を溶解させ、この溶液を実施例1と同様に電極上に塗布して燃料電池素子を作製した。

#### 【0136】実施例3

混合するポリマーとして、ポリ弗化ビニリデンではなくパーフルオロスルホン酸系の樹脂であるデュボン社製のNafionを用い、このアルコール+水の混合溶液（5重量%濃度）をNafionの混合率が全体の5重量%となるようにして混合したこと以外は実施例2と同様にして、実施例3の燃料電池素子を作製した。

【0137】《発電試験》このようにして作製した実施例1～3の燃料電池素子を、ガスの加湿が可能な燃料電池発電システムの中に組み込み、素子の発電試験を行なった。この場合の加湿条件は、水素極側を30℃で100%加湿（水蒸気分圧4、2kPa）した。また、実施例1～3にそれぞれ対応した比較例1～3として、同じ素子をガス加湿なしに発電することを試みた。

【0138】図20に発電試験結果を示すが、加湿ガスを使用した実施例1～3はいずれも、加湿しない比較例1～3に比べて発電出力が向上していることが分る。これは、水分の存在下でプロトン伝導性が向上していることによるものと考えられる。ナフィオンを用いた実施例3は比較的良好な結果を示している。

【0139】

【発明の作用効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、プロトン解離性の基が導入された炭素クラスター誘導体を含むプロトン伝導体に水分を供給し、このプロトン伝導体を湿潤状態にして作動させているので、プロトン伝導体を非湿潤状態にした場合に比べ、プロトン伝導性が向上するため、より高い出力が得られる。

【0140】また、本発明におけるプロトン伝導体は、炭素クラスターを母体として、これにプロトンを解離性の基を導入した炭素クラスター誘導体を主成分として含有するので、プロトン伝導性、作動温度、システムの簡略化、小型化、経済性等の点において優れたものとなり、かつ、炭素クラスターには多数の炭素原子が結合して含まれているので、酸化劣化し難い構造となり、またその原料の選択幅が広がるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いるフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

【図2】同、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

【図3】同、フラーレン分子のみの構造図である。

【図4】本発明のプロトン伝導体において母体となるカーボンクラスターの種々の例を示す模式図である。

【図5】同、カーボンクラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図6】同、カーボンクラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図7】同、カーボンクラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【図8】同、チューブ状炭素質誘導体の構造図である。

【図9】同、誘導体の模式図である。

【図10】同、別のチューブ状炭素質誘導体の模式図である。

【図11】本発明のプロトン伝導体の一例を示す模式図である。

【図12】本発明の一実施の形態による燃料電池素子の概略構成図である。

【図13】同、燃料電池素子へのガスの加湿を行うフローを含めた概略図である。

【図14】例1に用いたペレットの電気的な等価回路を比較して示す図である。

【図15】同、ペレットの複素インピーダンスの測定結果を比較して示す図である。

【図16】同、ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

【図17】例5に用いたペレットの複素インピーダンスの測定結果を比較して示す図である。

【図18】同、ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

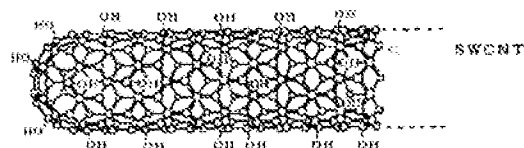
【図19】例13において炭素電極のアーキ放電法によって製造された炭素粉末のTOF-MSスペクトル図である。

【図20】本発明の実施例1～3による燃料電池素子の発電試験結果を比較して示すグラフである。

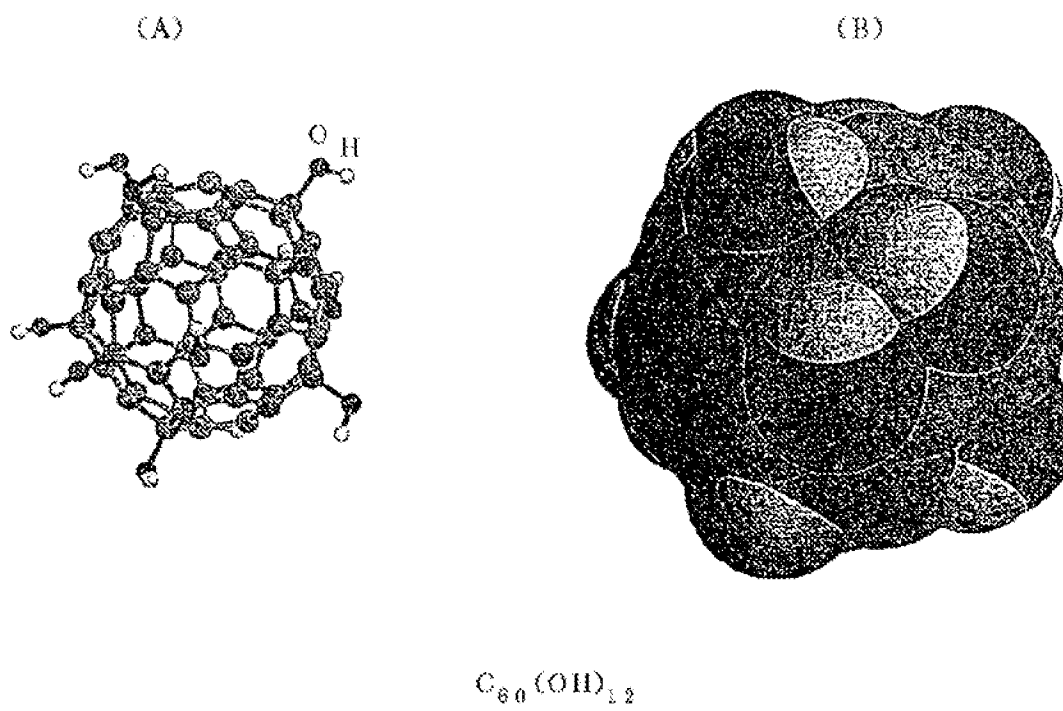
【符号の説明】

1…プロトン伝導部、2…第1極（水素極：負極）、2a…触媒、3…第2極（酸素極：正極）、3a…触媒、14…加湿された水素、19…加湿された酸素（空気）、20…水素ガス供給部、21、23…加湿装置、22…酸素ガス供給部、24…ドレイン溜め

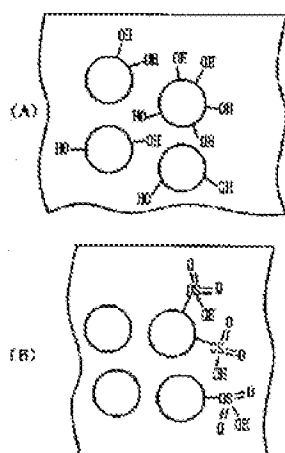
【図8】



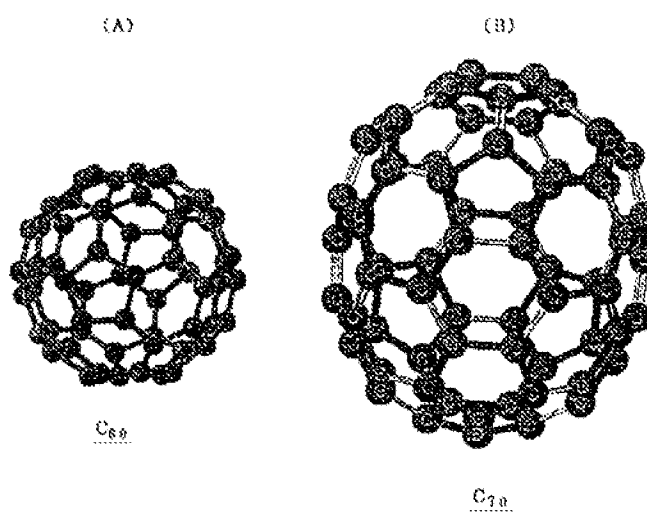
【図1】



【図2】

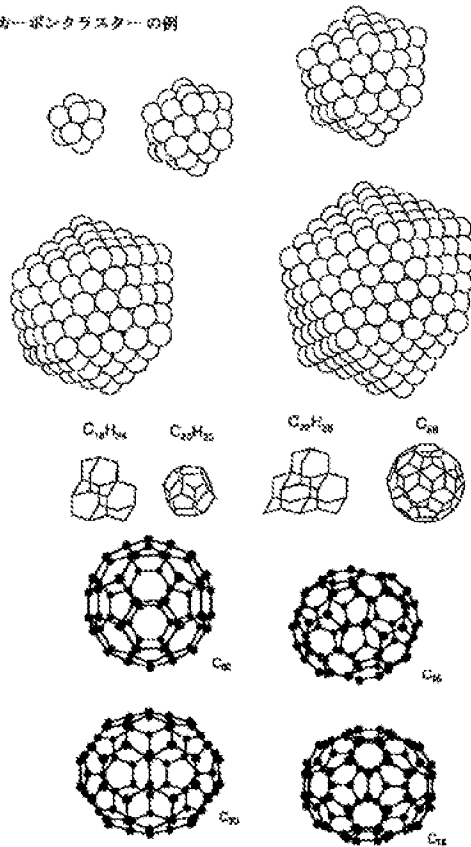


【図3】

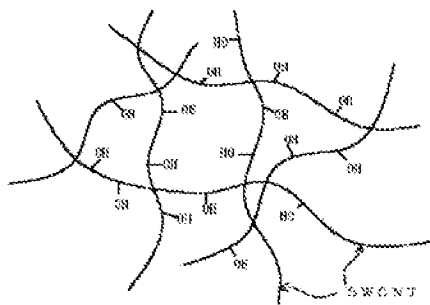


【図4】

カーボンクラスターの例

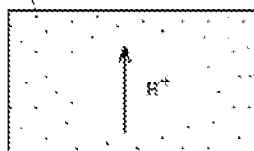


【図9】



【図11】

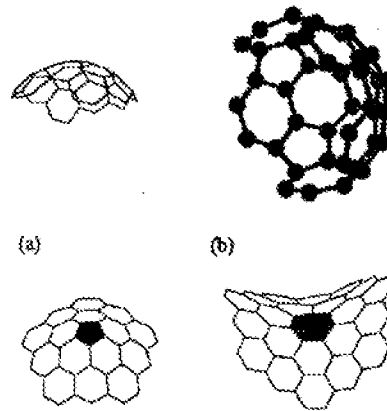
2 (第2板、たとえば正極板)



2 (第1板、たとえば負極板)

【図5】

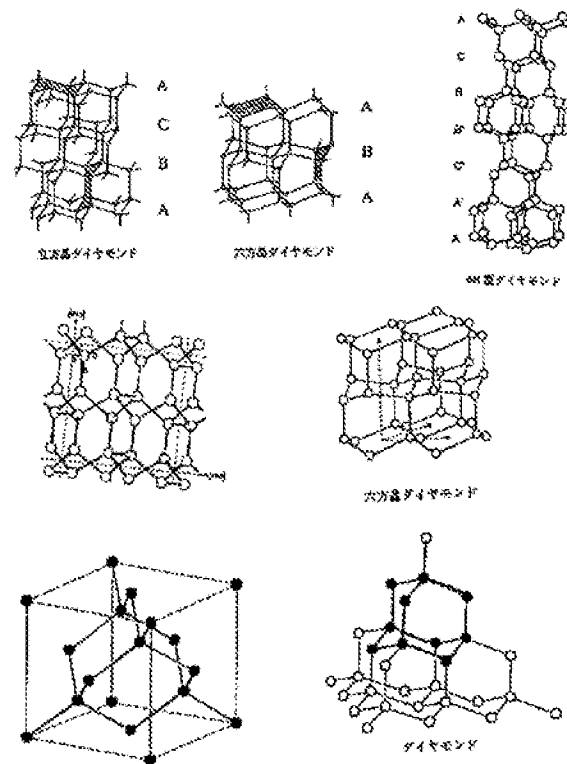
カーボンクラスターの例：部分フラーレン構造のもの



注) 黒くつぶした部分は炭素又は不純物を示す。

【図6】

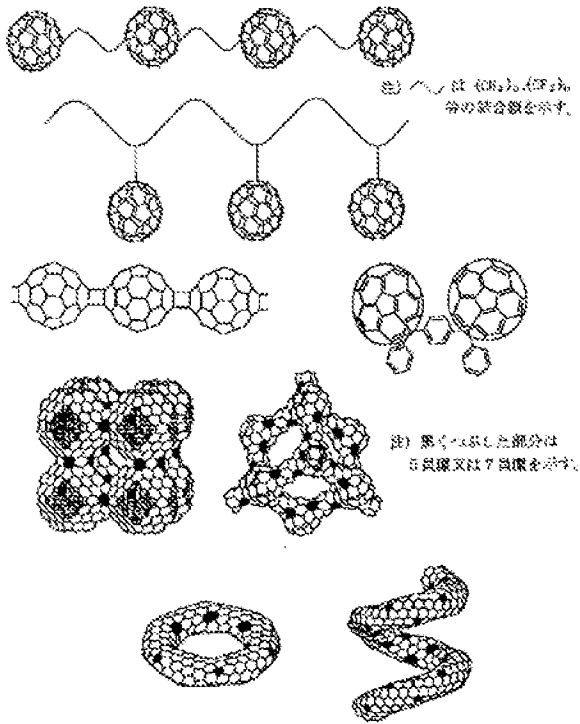
カーボンクラスターの例：ダイヤモンド構造のもの



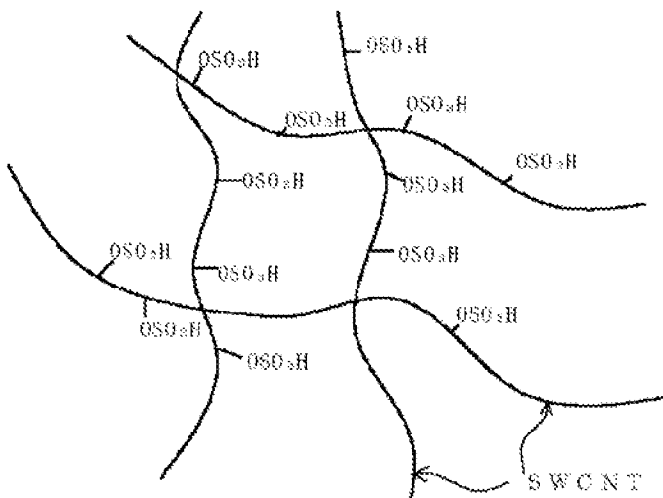


【図7】

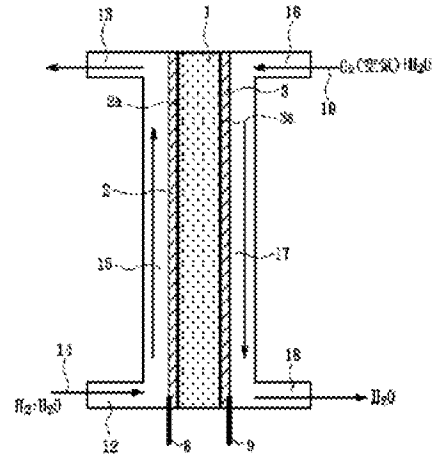
カーボンクラスターの例：クラスター同士が結合したもの



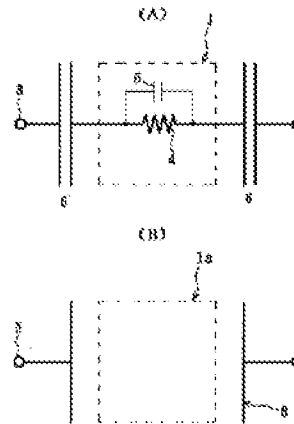
【図10】



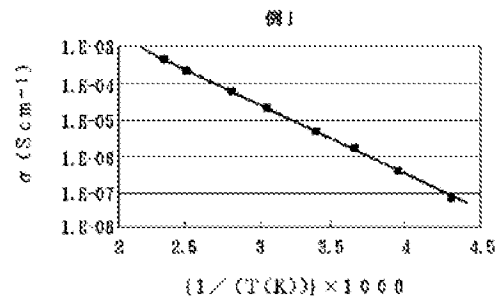
【図12】



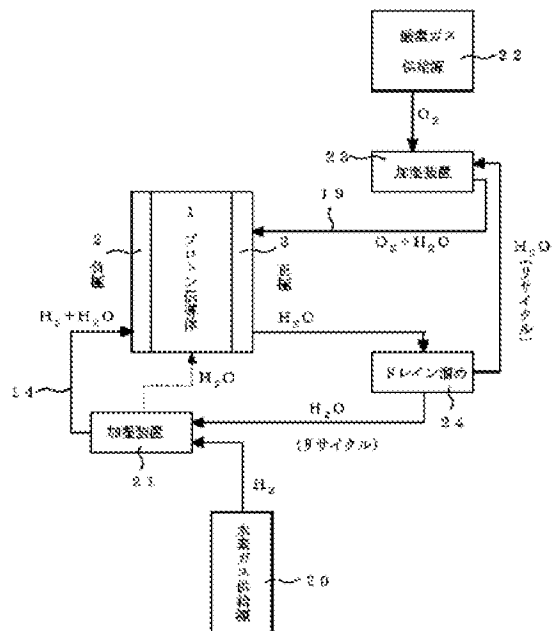
【図14】



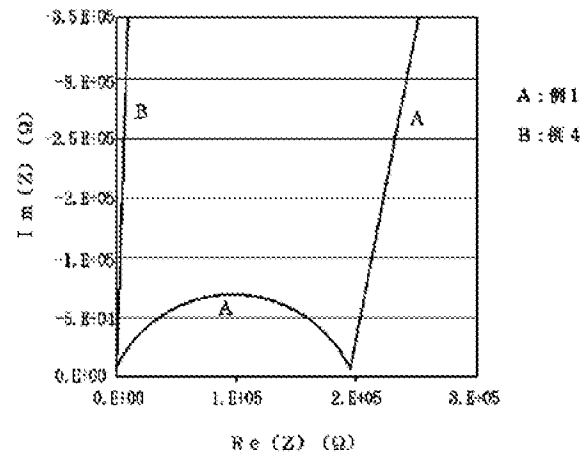
【図16】



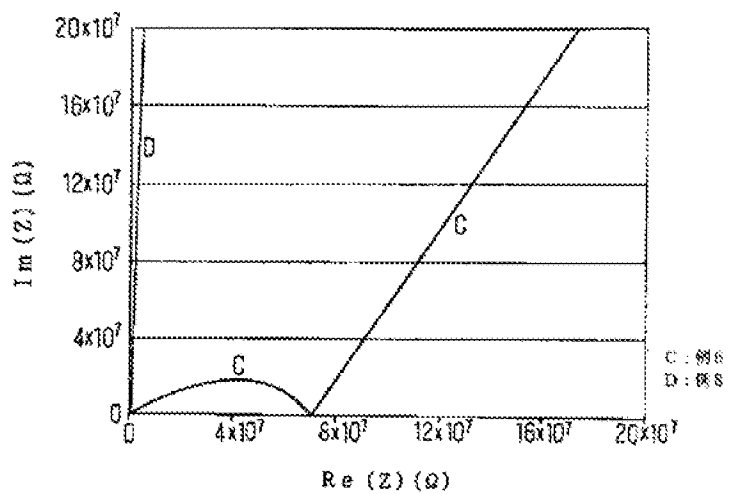
【図13】



【図15】

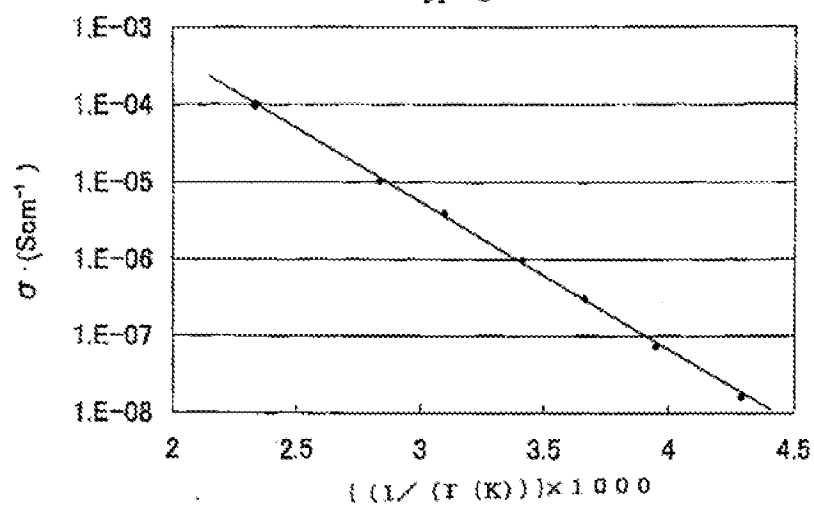


【図17】



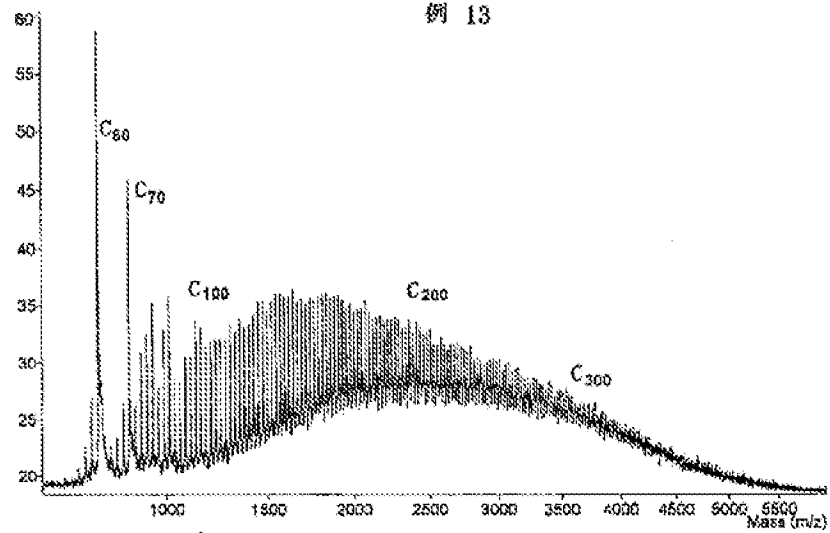
【図18】

例 5



【図19】

例 13



【図20】

